

10/534784  
Rec'd PCTO 13 MAY 2005

MAILED 12 JAN 2004

WIPO PCT

#2

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 17 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

26bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété Intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES 13 NOV 2002 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 0214187 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT 75 DATE DE DÉPÔT 03 NOV. 2002	Albert GRYNWALD 127 rue du Faubourg Poissonnière 75009 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B10957	

<b>1 NATURE DE LA DEMANDE</b>			
Demande de brevet			
<b>2 TITRE DE L'INVENTION</b>			
		VALORISATION DE L'OXYGENE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURES AVEC SEQUESTRATION DE CO2	
<b>3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE</b>		Pays ou organisation	Date N°
<b>4-1 DEMANDEUR</b>			
Nom	N GHY		
Rue	54 rue Gustave Eiffel		
Code postal et ville	81000 ALBI		
Pays	France		
Nationalité	France		
Forme juridique	Société anonyme		
N° SIREN	440 411 270		
Code APE-NAF	742C		
<b>5A MANDATAIRE</b>			
Nom	GRYNWALD		
Prénom	Albert		
Qualité	CPI: 95-1001		
Cabinet ou Société	Cabinet GRYNWALD		
Rue	127 rue du Faubourg Poissonnière		
Code postal et ville	75009 PARIS		
N° de téléphone	01 53 32 77 35		
N° de télécopie	01 53 32 77 94		
Courrier électronique	Cabinet.Grynwald@wanadoo.fr		
<b>6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS</b>		Fichier électronique	Pages Détails
Désignation d'inventeurs			
Description	b10957 dépôt.pdf	30	
Revendications	b10957 dépôt.pdf	7	21
Dessins		11	11 fig., 3 ex.
Abrégé	b10957 dépôt.pdf	1	
Listage des sequences, PDF			
Rapport de recherche			

Chèque				
<b>7 RAPPORT DE RECHERCHE</b>				
Etablissement immédiat				
<b>8 REDEVANCES JOINTES</b>	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
Total à acquitter	EURO			0.00
<b>9 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b>				

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**VALORISATION DE L'OXYGENE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE A  
PARTIR D'HYDROCARBURES AVEC SEQUESTRATION DE CO<sup>2</sup>**

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour produire de l'hydrogène à partir d'un hydrocarbure avec un bon rendement énergétique et en générant de faibles quantités de dioxyde de carbone et de polluants.

5           Au sens de la présente invention par hydrocarbure on désigne de manière générale tout combustible fossile ou renouvelable, y compris les corps oxygénés (alcool, ester...), gazeux, liquide ou même solide pulvérisé (manipulable comme un fluide), à condition qu'il ne forme que peu de résidu inerte  
10 solide : (taux de cendres inférieur à 1% en masse).

En effet, l'hydrogène n'existe pas en tant que tel à l'état naturel et il doit être produit, par exemple pour son utilisation dans des piles à combustibles, soit de manière centralisée pour être ensuite distribué à des revendeurs et  
15 utilisateurs locaux, soit de manière décentralisée, localement, juste en amont de la pile à combustible, et pour une consommation immédiate par celle-ci.

Cet hydrogène peut être produit à partir de deux sources distinctes : par une voie nommée 'aval', c'est à dire  
20 par décomposition de l'eau, thermiquement à très haute

température ou électriquement par électrolyse, ou par une voie nommée 'amont' par conversion d'un hydrocarbure.

L'hydrogène étant destiné à produire ensuite de l'électricité dans une pile à combustible, la voie 'électrolyse' peut sembler une aberration, tout au moins sur le plan du rendement énergétique global. Mais si cette électricité est d'origine renouvelable (éolienne, solaire, géothermique) ou nucléaire, il n'y a pas de production de CO<sub>2</sub> ou d'autres polluants dans cette chaîne production/consommation. Que ce soit pour des applications fixes ou mobiles, l'hydrogène apparaît bien ici comme un vecteur énergétique, permettant, par l'intermédiaire de piles à combustible, de produire de l'électricité propre dans des endroits dépourvus totalement ou à certains moments d'énergie nucléaire ou renouvelable.

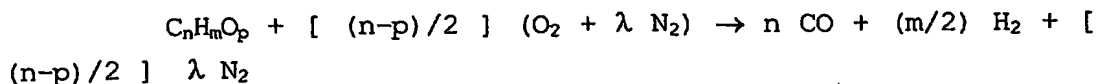
Par la voie 'amont', la conversion d'un hydrocarbure, fossile ou renouvelable, génère de l'hydrogène mais aussi du CO<sub>2</sub>, ce qui peut limiter l'intérêt de l'utilisation des piles à combustible. Cependant cette voie présente l'avantage de rendements énergétiques potentiellement élevés, économisant ainsi des ressources en combustibles fossiles ou nos productions de biomasse à des fins énergétiques.

Il y a donc un besoin émergeant pour des technologies de production d'hydrogène centralisées (de taille importante) ou décentralisées (de petite taille) à bon rendement énergétique et faible génération de CO<sub>2</sub> ou autres polluants.

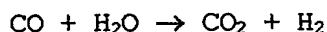
Trois principales familles de procédés sont connues pour la production d'un mélange riche en hydrogène. Ces trois procédés sont décrits de façon idéale ci-dessous.

1. Première famille : Oxydation Partielle couplée à la Conversion du Gaz à l'Eau (POX+WGS).

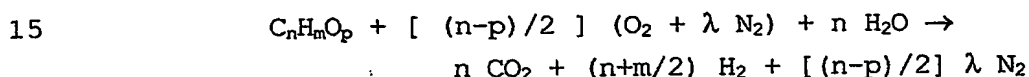
La réaction d'oxydation partielle (POX, pour Partial Oxidation en anglais), correspond à la réaction du combustible ( $C_nH_mO_p$ ) avec de l'oxygène. Elle aboutit à la formation d'un mélange gazeux d'hydrogène, de monoxyde de carbone, et éventuellement d'azote (si l'oxygène est puisé dans l'air) :



5  $\lambda$  représente le rapport molaire  $N_2/O_2$  du mélange  
 comburant (air standard : ou air enrichi en  $O_2$  :  $\lambda < 3,762$ ). La  
 réaction de POX est exothermique : elle ne nécessite pas  
 d'apport thermique externe. Ayant extrait l'hydrogène du  
 combustible, il est possible d'en produire davantage par la  
 réaction dite de conversion du gaz à l'eau ou WGS (Water Gas  
 Shift) au cours de laquelle le monoxyde de carbone réagit avec  
 10 de la vapeur d'eau pour former du dioxyde de carbone et de  
 l'hydrogène supplémentaire par la réaction :



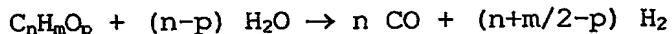
Finalement, le couplage des réactions de POX et de WGS  
 s'écrit :



La POx, exothermique produit moins d'hydrogène que le  
 vaporeformage (deuxième famille de procédés), présenté ci-  
 dessous, et de plus, a tendance à produire du carbone solide qui  
 20 peut encrasser et colmater les tubes et échangeurs. Par exemple,  
 dans le cas de l'essence, elle est réalisée vers  $1200^\circ C$  sans  
 catalyseur, et vers  $800^\circ C$  avec catalyseur. Pour le gazole, elle  
 sera conduite entre  $950^\circ C$  et  $1200^\circ C$  (brûleurs Texaco-Shell<sup>™</sup>).

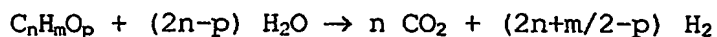
## 2. Deuxième famille : Vapo-Reformage Complet (VRC)

25 Il est également possible de produire de l'hydrogène à  
 partir du combustible par la réaction de vapo-reformage (VR),  
 dont le principe est l'oxydation du carbone du combustible par  
 réduction de molécules d'eau en phase gazeuse.



30 Cette réaction, systématiquement réalisée sur un  
 catalyseur, est très fortement endothermique : cela signifie  
 qu'elle nécessite un apport de chaleur externe, qui rend le  
 système de génération complexe. Cet apport pourra être réalisé  
 soit par combustion externe d'une fraction de combustible, soit  
 35 par récupération de chaleur excédentaire. L'enchaînement des

réactions de VR et WGS est appelé Vapo-Reformage Complet du combustible (VRC) et s'écrit :



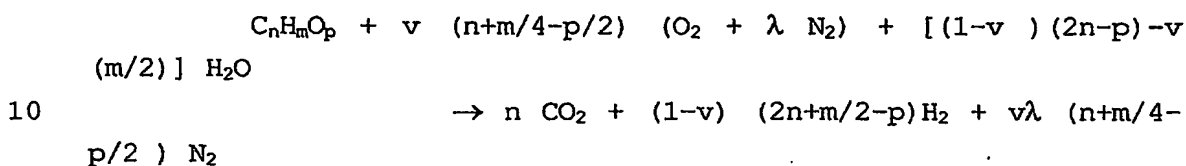
Le vapo-reformage est donc une réaction bien maîtrisée en pétrochimie où la production d'hydrogène à partir de gaz naturel est courante. Il nécessite un catalyseur à base de nickel, adapté aux molécules à reformer (méthane et hydrocarbures légers). Il se fait à une température de 850 à 950°C sous des pressions de 15 à 25 bars et des rapports H<sub>2</sub>O/C(combustible) compris entre 2 et 4. Ces réactions, endothermiques, sont mises en oeuvre dans de grands fours où des faisceaux de tubes parallèles, garnis de catalyseurs, et chauffés extérieurement (principalement par rayonnement), sont parcourus par le mélange à reformer. L'énergie nécessaire à la réaction de reformage est produite par oxydation d'une partie du combustible à l'air (avec production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O) et transmise aux réactifs à reformer au travers des parois de ces tubes.

Pour d'autres hydrocarbures, les conditions et catalyseurs sont différents. Pour des hydrocarbures plus lourds que le méthane, les températures sont plus faibles que pour le méthane (850°C). Le méthanol est plus facile à reformer : des températures de 250°C suffisent et le catalyseur est à base de Cu/Zn/Al. Le reformage de l'essence nécessite une température supérieure à 800°C. Les hydrocarbures contenant du soufre nécessitent une désulfuration préalable car le catalyseur serait empoisonné par le soufre. Le reformage se fait donc dans conditions de température et pression adaptées au combustible et que l'on peut calculer par les lois de la thermodynamique mettant en jeu des équilibres chimiques. C'est toujours une réaction lente et c'est pourquoi le reformage est systématiquement catalytique.

### 3. Troisième famille : Vapo-Reformage Autotherme (VRA)

Dans ce procédé, une fraction du combustible, que l'on appellera v, est brûlée au sein du reformeur pour fournir exactement l'énergie nécessaire à la réalisation de la réaction

endothermique de vapo-reformage complet de la fraction complémentaire (1-v) du combustible. La réaction de Vapo-Reformage Autotherme est ainsi théoriquement athermique. Elle est traditionnellement réalisée de façon catalytique, à des  
 5 niveaux de températures compris entre celui du procédé à base de la POX et celui du procédé de VRC, par exemple sur Nickel à 25 bar et 950°C. Elle s'écrit de la façon suivante :



La fraction v qui doit être brûlée ne dépend que de la composition atomique du combustible et de son pouvoir calorifique ainsi que de celui de l'hydrogène. Le VRA est la  
 15 combinaison du reformage et de l'oxydation partielle (avec injection d'eau et d'air). Cette technologie a été adaptée aux petites puissances, technologie EPYX™ d'une part, et d'autre part, technologie HOTSPOT™ à réacteur unique, initialement développée pour le méthanol.

20 Dans toutes les techniques de reformage, il y a un besoin d'énergie satisfait par oxydation d'une partie du combustible par de l'air atmosphérique. Cette oxydation est externe au réacteur de production d'hydrogène dans le cas du vapo-reformage ou interne au réacteur de production d'hydrogène  
 25 dans le cas de l'oxydation partielle et du vapo-reformage autotherme. Elle consomme de l'oxygène et produit du CO2.

L'air est comprimé avant d'être introduit dans le procédé de reformage. Dans le cas d'un procédé de reformage couplé à une pile à combustible, de l'air est également comprimé  
 30 pour être introduit dans la pile à combustible. Les compresseurs d'air représentent des auxiliaires consommant une partie non négligeable de l'énergie électrique produite par la pile à combustible. Pour limiter cette consommation, la tendance est donc à utiliser de faibles surpressions par rapport à la  
 35 pression atmosphérique pour la pile à combustible ainsi que pour



le procédé de reformage lorsqu'il est directement couplé à une pile à combustible.

L'invention concerne un procédé pour produire de l'hydrogène à partir d'un hydrocarbure avec un bon rendement énergétique et en générant de faibles quantités de dioxyde de carbone et de polluants.

Le procédé comprend l'étape (a) de mettre en œuvre un flux d'oxygène (pur ou quasiment pur) pour (i) oxyder une partie des hydrocarbures et (ii) apporter la chaleur nécessaire pour convertir, par de la vapeur d'eau, à des températures appropriées, la quasi intégralité de l'autre partie des hydrocarbures en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone. Par températures appropriées on entend des températures telles que celles mises en œuvre dans les techniques ci-dessus décrites.

Il résulte de la combinaison des traits techniques que le rendement de production d'hydrogène est ainsi amélioré. Le mélange formé par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau en excès est ci-après appelé les produits de la conversion.

Le procédé comprend en outre l'étape (b) de préchauffer les hydrocarbures, le flux d'oxygène et l'eau à vaporiser. Les hydrocarbures, le flux d'oxygène, l'eau à vaporiser sont ci-après appelés les réactifs.

Le procédé comprend en outre des étapes (c) de refroidissement (au moins une) des produits de conversion ayant pour objet de récupérer une fraction de l'énergie thermique des produits de conversion pour préchauffer les réactifs et condenser au moins en partie la vapeur d'eau contenue dans les produits de conversion.

Le procédé comprend en outre les étapes suivantes :

- l'étape (d) de valoriser l'hydrogène :

• soit en consommant l'hydrogène contenu dans les produits de conversion,

• soit en extrayant l'hydrogène des produits de conversion dans le but de le consommer ou dans la perspective de le stocker en l'attente d'une consommation ultérieure.

Les étapes (a) à (d) sont mises en œuvre à des pressions élevées appropriées, notamment supérieures à 30 bars, pour :

- intensifier les échanges de chaleur, et/ou
- augmenter la compacité du procédé, et/ou
- favoriser la liquéfaction du dioxyde de carbone par refroidissement et/ou,
- favoriser la condensation de la vapeur d'eau par refroidissement et/ou
- améliorer le rendement global.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend en outre :

- des étapes (e) de conversion finale du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, le cas échéant ces étapes sont mises en œuvre lors de l'étape de valorisation de l'hydrogène.

Il résulte de la combinaison des traits techniques qu'au terme des étapes (a) à (e) le flux résiduel ne contient plus, en dehors de la vapeur d'eau non encore condensée, que du dioxyde de carbone.

De préférence, le procédé selon l'invention est mis en œuvre à une pression suffisante pour mettre en œuvre :

- une étape de condensation du dioxyde de carbone contenu dans les produits de conversion et/ou les produits de conversion finale,
- une étape de séquestration du dioxyde de carbone sous forme liquide.

De préférence, le procédé selon l'invention met en œuvre une membrane perméable sélectivement à l'hydrogène, pour extraire l'hydrogène des produits de conversion. Dans le cas de cette variante de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape d'abaisser la pression partielle en aval de la membrane en diluant le flux d'hydrogène perméé dans un flux de vapeur

d'eau d'extraction. Il résulte de la combinaison des traits techniques que la perméation de l'hydrogène est facilitée.

De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation de l'invention, l'extraction d'hydrogène au moyen  
5 d'une membrane perméable est réalisée en même temps que l'étape de conversion finale du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Il résulte de la combinaison des traits techniques que la pression partielle de l'hydrogène, lors de l'étape de conversion finale, est abaissée, ce qui est favorable à la  
10 conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation de l'invention, le procédé comprend en outre l'étape de réguler la température de conversion finale en ajustant le débit et/ou la température du flux de vapeur d'eau d'extraction.

15 De préférence, selon l'invention, le procédé est tel que les étapes de préchauffage et de refroidissement sont couplées dans un échangeur récupératif de telle sorte que les réactifs et les produits de conversion circulent en continu dans l'échangeur récupératif.

20 De préférence, dans le cas où le procédé est plus particulièrement destiné à produire de l'hydrogène en vue d'alimenter une pile à combustible fonctionnant avec de l'air, le procédé selon l'invention comprend en outre l'étape de détendre les produits de conversion et/ou les produits de  
25 conversion finale et/ou l'hydrogène produit en comprimant l'air nécessaire au fonctionnement de la pile à combustible.

De préférence, le procédé selon l'invention peut en outre être couplé avec un procédé de production d'hydrogène générant un flux d'oxygène, notamment par électrolyse. Il  
30 résulte de la combinaison des traits techniques que l'on peut ainsi :

- limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention, et
- augmenter la quantité globale d'hydrogène produite.

De préférence, le procédé selon l'invention peut en outre être couplé avec un procédé de production d'azote générant un flux d'oxygène. Il résulte de la combinaison des traits techniques que l'on peut ainsi limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention.

L'invention concerne un dispositif pour produire de l'hydrogène à partir d'un hydrocarbure avec un bon rendement énergétique et en générant de faibles quantités de dioxyde de carbone et de polluants. Le dispositif comprend un réacteur de conversion (a) des hydrocarbures par de la vapeur d'eau. Le réacteur de conversion est alimenté en oxygène pur ou quasiment pur pour (i) oxyder une partie des hydrocarbures et (ii) apporter la chaleur nécessaire pour convertir, en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone, à des températures appropriées, la quasi intégralité de l'autre partie des hydrocarbures. Le mélange formé par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau en excès est ci-après appelé les produits de la conversion.

Le dispositif comprend en outre des moyens de préchauffage (b) des hydrocarbures, du flux d'oxygène et de l'eau à vaporiser. Les hydrocarbures, le flux d'oxygène, l'eau à vaporiser sont ci-après appelés les réactifs.

Le dispositif comprend en outre :

- au moins un échangeur thermique (c) pour (i) refroidir les produits de conversion, pour (ii) récupérer une fraction de l'énergie thermique des produits de conversion afin de préchauffer les réactifs et pour (iii) condenser au moins en partie la vapeur d'eau contenue dans les produits de conversion,

- un équipement de valorisation de l'hydrogène (d).

L'équipement de valorisation de l'hydrogène comprend :

- soit un organe, notamment une pile à combustible, consommant l'hydrogène contenu dans les produits de conversion,
- soit un organe d'extraction pour extraire l'hydrogène des produits de conversion en vue de le consommer dans un appareil consommateur d'hydrogène ou de le stocker dans

un réservoir en l'attente d'une consommation ultérieure. Le réacteur de conversion, les moyens de préchauffage, l'échangeur thermique et l'équipement de valorisation fonctionnent à des pressions élevées appropriées, notamment supérieures à 30 bars,

5 pour :

- intensifier les échanges de chaleur, et/ou
- augmenter la compacité du procédé, et/ou
- favoriser la liquéfaction du dioxyde de carbone par refroidissement et/ou,

10 ◦ favoriser la condensation de la vapeur d'eau par refroidissement et/ou

- améliorer le rendement global.

De préférence, le dispositif selon l'invention comprend en outre

15 - au moins un réacteur de conversion finale (e) du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, le cas échéant combiné avec l'équipement de valorisation de l'hydrogène.

Il résulte de la combinaison des traits techniques que le flux résiduel sortant du dispositif selon l'invention ne  
20 contient plus, en dehors de la vapeur d'eau non encore condensée, que le dioxyde de carbone.

De préférence, selon l'invention, la pression dans le dispositif est suffisante pour mettre en œuvre :

25 ◦ un condenseur pour condenser le dioxyde de carbone contenu dans les produits de conversion et/ou les produits de conversion finale,

- un container de stockage du dioxyde de carbone sous forme liquide.

De préférence, selon l'invention, l'organe  
30 d'extraction comporte une membrane perméable sélectivement à l'hydrogène pour extraire l'hydrogène des produits de conversion. L'organe d'extraction comprend en outre une alimentation en vapeur d'eau d'extraction, située en aval de la membrane, abaissant la pression partielle en aval de la membrane  
35 en diluant le flux d'hydrogène perméé. Il résulte de la

combinaison des traits techniques que la perméation de l'hydrogène est facilitée.

De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation de l'invention, l'organe d'extraction à membrane perméable est disposé dans le réacteur de conversion finale. Il résulte de la combinaison des traits techniques que la pression partielle de l'hydrogène lors de conversion finale est abaissée, ce qui est favorable à la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation de l'invention, le dispositif comprend en outre des moyens de régulation du débit et de la température de conversion finale agissant sur la température d'entrée de la vapeur d'eau d'extraction.

De préférence, dans le cas de cette variante de réalisation de l'invention, le dispositif est tel que la membrane perméable est composée d'une pluralité de tubes plongeant dans l'organe d'extraction. Chaque tube a la forme d'un doigt de gant dont l'extrémité ouverte débouche à l'extérieur de l'organe d'extraction. L'extrémité ouverte permet d'introduire la vapeur d'eau d'extraction dans le tube.

De préférence, le dispositif selon l'invention est tel que les moyens de préchauffage et l'échangeur thermique de refroidissement sont couplés dans un échangeur récupératif de telle sorte que les réactifs et les produits de conversion circulent en continu dans l'échangeur récupératif.

De préférence, dans le cas où le dispositif est plus particulièrement destiné à produire de l'hydrogène en vue d'alimenter une pile à combustible fonctionnant avec de l'air, le dispositif selon l'invention comprend en outre un organe de détente des produits de conversion et/ou des produits de conversion finale et/ou de l'hydrogène produit permettant de comprimer l'air nécessaire au fonctionnement de la pile à combustible.

De préférence, le dispositif selon l'invention peut en outre être couplé avec un appareillage de production d'hydrogène générant un flux d'oxygène, notamment par électrolyseur. Il résulte de la combinaison des traits techniques que l'on peut ainsi :

- limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention, et
- augmenter la quantité globale d'hydrogène produite.

De préférence, le dispositif selon l'invention peut en outre être couplé avec un appareillage de production d'azote générant un flux d'oxygène. Il résulte de la combinaison des traits techniques que l'on peut ainsi limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description de variantes de réalisation de l'invention donnée à titre d'exemple indicatif et non limitatif, et de la

- figure 1 qui représente la variation de la fraction (fa) d'hydrocarbure oxydée par de l'oxygène pur en fonction de la température de préchauffage des réactifs dans le cas du gazole,

- figure 2 qui représente la variation de la fraction (fa) d'hydrocarbure oxydée par de l'air en fonction de la température de préchauffage des réactifs dans le cas du gazole,

- figure 3 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une variante de réalisation d'une unité de production d'hydrogène pur stocké sous pression,

- figure 4 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une autre variante de réalisation d'une unité de production d'hydrogène pur, destiné à être utilisé immédiatement dans une pile à combustible de type PEMFC à basse température et basse pression,

- figure 5 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une autre variante de réalisation d'une unité de

production d'un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone, destiné à être utilisé immédiatement dans une pile à combustible de type PEMFC à basse température et moyenne pression,

5 - figure 6 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une autre variante de réalisation d'une unité de production d'un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone, destiné à être utilisé immédiatement dans une pile à combustible de type SOFC à haute température et moyenne pression,

10 - figure 7 qui représente une variante de réalisation d'un moyen de préchauffage des réactifs et d'un échangeur thermique de refroidissement des produits associés pour constituer un système régénératif, le système régénératif est couplé à un réacteur de conversion,

15 - figure 8 qui représente une autre variante de réalisation d'un moyen de préchauffage des réactifs et d'un échangeur thermique de refroidissement des produits associés pour constituer un échangeur récupératif, le système récupératif est couplé à un réacteur de conversion,

20 - figure 9 qui représente sur un graphique l'augmentation de l'efficacité de perméation de l'hydrogène en fonction du rapport entre le débit molaire de vapeur d'eau d'extraction en aval de la membrane et le débit molaire d'hydrogène à extraire en amont de la membrane,

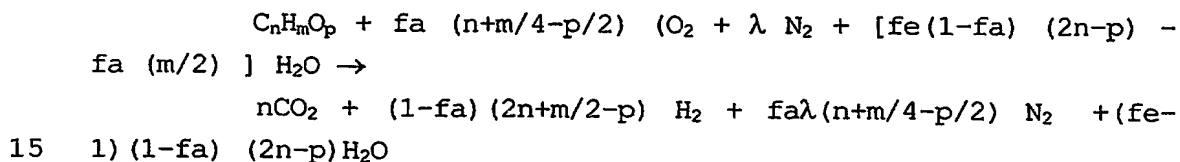
25 - figures 10a et 10b qui représentent un réacteur de conversion du CO en CO<sub>2</sub> équipé d'une membrane perméable à l'hydrogène, alimentée en vapeur d'eau d'extraction côté aval,

30 - figure 11 qui représente un réacteur de conversion du CO en CO<sub>2</sub> équipé d'une série de doigts de gants plongeant au cœur du réacteur et supportant chacun une membrane perméable à l'hydrogène.

On va maintenant décrire la figure 1. Sur cette figure on a représenté la variation de la fraction (fa) d'hydrocarbure oxydée par de l'oxygène pur en fonction de la température de préchauffage des réactifs dans le cas du gazole. Ainsi que le  
35 met en évidence ce graphique, et ainsi que la description ci-



après l'explicitation, la fraction (fa) d'hydrocarbure oxydée dépend de la température de conversion souhaitée. Les courbes représentées correspondent respectivement aux températures de conversion (Tconv) suivantes : 1000°C, 1200°C, 1400°C. Elles ont été tracées pour des valeurs du facteur d'eau (fe) égale à 1, 5 et une pression de 5 bars. Au sens de la présente invention, on appelle facteur d'eau (fe) le rapport entre le débit d'eau rendu effectivement disponible par injection dans le réacteur de conversion et le débit d'eau stœchiométrique nécessaire pour une conversion complète pour la fraction d'hydrocarbure à convertir selon la réaction :



Le facteur d'eau a une influence sur la formation de suies ou particules de carbone ou hydrocarbures polyaromatiques lors de la conversion. La figure 1 montre que fa diminue lorsque la température de préchauffage des réactifs augmente. En effet, la quantité d'énergie apportée avec des réactifs préchauffés permet de diminuer la fraction de combustible à brûler pour atteindre le niveau de température souhaité et favoriser les réactions endothermiques de conversion.

De telles figures peuvent être établies pour chaque combustible ou mélange de combustibles et ne sont pas spécifiques au gazole. Elles ne sont pas non plus spécifiques du procédé de reformage utilisé (vaporeformage ou oxydation partielle, catalytique ou non...).

La conversion d'un hydrocarbure en hydrogène par de la vapeur d'eau, en présence éventuelle d'oxygène, nécessite d'atteindre un niveau de température suffisant dans le réacteur de conversion. Le niveau de température à mettre en œuvre dépend à la fois de l'hydrocarbure à convertir et de la présence ou non de catalyseur. Par exemple dans le cas d'une réaction du type vaporeformage catalytique, une température de 200 à 250°C est

suffisante dans le cas du méthanol. En revanche si le combustible est du méthane des températures de 800 à 950°C sont nécessaires. L'oxydation partielle de l'essence peut être menée à 800°C en présence de catalyseur et à 1200°C en l'absence de catalyseur. La conversion non catalytique par la vapeur d'eau nécessite 1200°C pour l'ensemble des combustibles et 1400°C pour atteindre en moins d'une seconde une conversion complète, c'est à dire laissant des produits exempts d'hydrocarbure même légers tels que méthane , éthane ou éthylène.

Pour atteindre ces niveaux de température en fin de conversion, il est judicieux de préchauffer les réactifs. Une partie de cette chaleur peut-être récupérée par refroidissement des produits sortant du réacteur de conversion et transférée aux réactifs par échange externe. En revanche, il est technologiquement plus facile et aussi plus rapide d'amener de la chaleur aux gaz en réaction à haute température (supérieure à 800°C, par exemple) par l'oxydation d'une fraction du combustible, soit par de l'air, soit par de l'oxygène, soit par un flux riche en oxygène ; l'autre fraction de ce combustible, non oxydée, étant convertie en un mélange d'hydrogène, monoxyde et dioxyde de carbone.

Pour une température de conversion adéquate, un facteur d'eau prédéterminée et une température de préchauffage des réactifs choisie, la fraction fa et le débit d'oxygène peuvent être déterminés, comme le montre la figure 1. Ainsi, les trois flux de réactif à mettre en contact dans le réacteur de conversion sont identifiés.

L'introduction dans le réacteur de conversion des réactifs préchauffés et en particulier d'oxygène pur génère des zones d'oxydation très vive au contact de l'hydrocarbure pouvant mener à des températures très élevées, par exemple supérieurs à 2500°C. Dans la présente invention, on veille donc à :

- (i) d'une part, introduire simultanément l'hydrocarbure et la vapeur d'eau nécessaire à la conversion de

manière à absorber par la vapeur d'eau une partie de l'énergie dégagée par l'oxydation de l'hydrocarbure,

- (ii) d'autre part, organiser l'injection progressive des réactifs dans le réacteur et leur mélange dans ce réacteur de manière à libérer progressivement l'énergie d'oxydation ainsi que la demande en énergie de la conversion et établir ainsi un profil de température satisfaisant au sein du réacteur, et
- (iii) éventuellement, réaliser une protection thermique des parois, par exemple, par un film pariétal d'hydrocarbures ou/et vapeur d'eau relativement frais par rapport au mélange en réaction.

La combinaison de ces traits techniques et en particulier, la bonne mise en œuvre d'un flux d'oxygène quasiment pur permet d'aboutir à une conversion quasi totale de l'hydrocarbure en hydrogène et CO / CO<sub>2</sub> : les hydrocarbures légers tels que méthane, éthylène, éthane ainsi que les hydrocarbures polyaromatiques ne sont présents qu'à l'état de traces. Ainsi, les produits de la conversion ne contiennent que H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et ne sont pas dilués dans l'azote.

La réaction de conversion en hydrogène étant endothermique, aussi haute que soit la température de préchauffage, il sera de toute manière nécessaire d'oxyder une fraction de l'hydrocarbure pour compenser la chaleur de réaction de conversion. Cette fraction minimale à brûler peut être déterminée en fonction de l'enthalpie de formation du combustible et de sa composition. Cette valeur particulière de fa est notée v. Elle est égale à 0,2565 dans le cas du gazole. Cette valeur est caractéristique du combustible.

La connaissance de la valeur de fa et de la valeur de v relatif au combustible permet de déterminer directement la valeur du rendement de la production d'hydrogène, aux pertes près dans les étapes ultérieures du procédé. Le rendement  $\eta$  est égal à :

$$\eta = (1-fa) / (1-v)$$

Dans le cas d'une conversion non catalytique à l'oxygène à 1400°C du gazole, avec un préchauffage des réactifs à 700°C le rendement est égal à :

$$\eta = (1-0,374) / (1-0,2656) = 0,852,$$

5 Les débits d'oxygène et de gazole à mettre en œuvre sont alors dans le rapport de 1,27. Une température de préchauffage supérieure, avec des échangeurs en matériau céramique apporte des rendements supérieurs. Des rendements de 80 à 90% sont donc accessibles avec la technologie selon  
10 l'invention pour des consommations d'oxygène et gazole dans un rapport de 1,15 à 1,40 et des productions d'hydrogène de 0,283 à 0,253 kg H<sub>2</sub> / kg de gazole.

Si de l'air était utilisé à la place de l'oxygène, la valeur de  $v$  serait inchangée, mais des valeurs de  $fa$  plus  
15 importantes seraient nécessaires pour atteindre les mêmes températures de conversion. Il faut en effet échauffer l'intégralité de l'azote qui est injecté en même temps que l'oxygène dans le réacteur de conversion. On a représenté sur la figure 2, dans le cas du gazole, la variation de la fraction  
20 ( $fa$ ) d'hydrocarbure oxydée par de l'air en fonction de la température de préchauffage des réactifs. Afin de permettre une comparaison des figures 1 et 2 les températures de conversion souhaitées sont les mêmes (1000, 1200 ou 1400°C) ainsi que le facteur d'eau  $fe = 1,5$  et la pression  $P = 5$  bars

25 Ainsi, pour le gazole, pour une température de conversion égale à 1400°C et un préchauffage à 700°C, une valeur de  $fa$  égal à 0,444 est nécessaire. On en déduit que le rendement de conversion avec de l'air est de :

$$\eta = (1-fa) / (1-v) ; \text{ soit } \eta = (1-0,444) / (1-0,2656) =$$
  
30 0,757

Ce rendement est nettement moins avantageux qu'avec l'oxygène pur (0,852).

De plus, avec de l'air, l'oxydation d'une fraction du combustible et la conversion de la fraction restante sont moins  
35 brutales qu'avec de l'oxygène. Les températures maximales

atteintes sont plus faibles et il peut subsister des teneurs plus importantes d'hydrocarbures légers tels que méthane, éthylène, éthane ainsi que des hydrocarbures poly-aromatiques. Ces teneurs sont de l'ordre de quelques pour mille à quelques  
5 pour cent, selon la famille de procédés de conversion utilisée et la température mise en œuvre.

On va maintenant mettre en évidence que l'utilisation d'oxygène pur ou quasiment pur permet de fonctionner sous pression ce qui présente plusieurs avantages. On va également  
10 mettre en évidence que l'on peut utiliser de l'oxygène pur ou quasiment pur sous pression sans pour autant dégrader le rendement.

Les unités de reformage des sites pétrochimiques fonctionnent couramment à des pressions élevées de quelques  
15 dizaines de bars. Pour une unité de faible taille alimentant, par exemple, une pile à combustible à basse pression, utiliser une unité d'oxydation partielle ou de vaporeformage hybride à haute pression est au contraire néfaste pour le rendement global du système car il est nécessaire de comprimer l'air à injecter  
20 dans le réacteur de conversion, ce qui est coûteux en énergie. On préfère donc fonctionner à une pression proche de la pression atmosphérique.

Au contraire, dans le cas de la présente invention, avec une alimentation à l'oxygène plutôt qu'à l'air, le coût de  
25 compression de l'oxydant devient négligeable : soit l'oxygène est fourni gazeux en bouteilles ou réservoirs déjà comprimés à 200 bars ou plus, soit l'oxygène est fourni liquide sous quelques bars mais l'énergie de compression du liquide est alors négligeable. Il est donc envisageable et avantageux de réaliser  
30 les étapes de production d'hydrogène sous 30 ou même 60 bars ; ce trait technique apporte plusieurs avantages :

(i) Les pressions des gaz élevées conduisent à densités de gaz plus importantes, à des coefficients d'échange thermiques aux parois plus élevés et aussi souvent à des

cinétiques chimiques plus rapides, ce qui permet de réduire considérablement la taille des équipements du procédé.

(ii) La pression élevée des produits permet d'utiliser une membrane perméable à l'hydrogène, membrane qui exige  
5 habituellement une différence de pression partielle typiquement de 15 bars (en réalité de quelques bars à 40 ou 50 bars) pour extraire efficacement l'hydrogène et séparer CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>, comme précisé plus loin.

(iii) La pression élevée des produits permet, après  
10 refroidissement de condenser facilement l'eau contenue dans les produits et de la recycler pour une utilisation dans le réacteur de conversion .

(iv) La pression élevée des produits permet, dans  
15 certains cas comme cela est exposé ci-après, de condenser le dioxyde de carbone.

(v) Avec un procédé de production à 50 bars, la  
pression des produits peut aussi être habilement utilisée, comme précisé ci-dessous, pour diminuer l'utilisation d'auxiliaires coûteux en énergie et augmenter ainsi le rendement  
20 global de l'installation.

Une unité de production d'hydrogène selon l'invention peut être réalisée de différentes façons. Quatre variantes de réalisations ont été représentées sur les figures 3 à 6, à titre d'exemples.

25 On va maintenant décrire la figure 3 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une variante de réalisation d'une unité de production d'hydrogène pur stocké sous pression.

L'unité de production, autrement appelée dispositif 1, est composée des organes suivants :

30 réservoir d'hydrocarbure : 2  
réservoir oxygène sous pression ou liquide : 3  
réacteur de conversion en CO + H<sub>2</sub> à 60 bars : 4  
moyen de préchauffage des réactifs : 5  
un premier échangeur thermique de refroidissement des  
35 produits : 6a

- réacteur de conversion finale du CO en CO<sub>2</sub> : 11
- membrane perméable à l'hydrogène 60 bars/ 20 bars : 7
- organe de compression de l'hydrogène : 8
- réservoir de stockage H<sub>2</sub> : 10
- 5      condenseur du dioxyde de carbone 60 bars : 14
- condenseur de l'eau 60 bars : 13
- second échangeur de refroidissement 60 bars : 6b
- post-combustion des produits finaux 60 bars : 12
- container de stockage du CO<sub>2</sub> 60 bars : 16
- 10      réservoir d'eau 60 bars : 15.

L'unité de production 1 sert à produire de l'hydrogène pur. Celui est stocké sous haute pression (200 à 350 bars, ou plus) en vue d'une utilisation ultérieure. La pression dans les réacteurs 4 de conversion de cette unité est de l'ordre de 50 à 15 60 bar. En aval de la membrane 7, la pression du flux d'hydrogène extrait est encore significative (20 à 30 bars) ; le travail de compression pour atteindre la pression de stockage est alors considérablement diminué.

On va maintenant décrire la figure 4 qui représente, 20 sous forme de blocs diagrammes, une autre variante de réalisation d'une unité de production d'hydrogène pur, destiné à être utilisé immédiatement dans une pile à combustible de type PEMFC à basse température et basse pression.

L'unité de production, autrement appelée dispositif 1, 25 est composée des organes suivants :

- réservoir hydrocarbure : 2
- réservoir oxygène sous pression ou liquide : 3
- réacteur de conversion en CO + H<sub>2</sub> à 60 bars : 4
- moyen de préchauffage des réactifs : 5
- 30      échangeur thermique de refroidissement des produits : 6
- réacteur de conversion finale du CO en CO<sub>2</sub> : 11
- membrane perméable à l'hydrogène 60 bars/ 20 bars : 7
- condenseur du dioxyde de carbone 60 bars : 14
- condenseur de l'eau 60 bars : 13
- 35      échangeur de refroidissement 60 bars : 6

post-combustion des produits finaux 60 bars : 12  
 container de stockage du CO<sub>2</sub> 60 bars : 16  
 réservoir d'eau 60 bars : 15  
 organe de compression de l'air 1bars / 2 bars : 19  
 5      organe de détente de l'hydrogène 20 bars / 2 bars : 18  
 pile à combustible PEFC 2 bars 80°C : 17

L'unité de production 1 produit de l'hydrogène pur qui est immédiatement valorisé dans un autre système, par exemple une pile à combustible 17 de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) fonctionnant à relativement basse température (60 à 120°C) et basse pression (entre 1 à 5 bars).  
 10 L'unité de production est identique à celle de la figure 3 jusqu'en aval de la membrane 7 où la pression du flux d'hydrogène extrait est encore significative (20 à 30 bars) et sa température élevée (350°C). Par l'intermédiaire d'un turbo-  
 15 compresseur 18, 19 la détente de l'hydrogène en aval de la membrane 7 fournit l'énergie de compression de l'air alimentant la pile 17, ce qui habituellement nécessite un auxiliaire coûteux pour le rendement global du procédé.

20      On va maintenant décrire la figure 5 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une autre variante de réalisation d'une unité de production d'un mélange d'hydrogène et de dioxyde de carbone, destiné à être utilisé immédiatement dans une pile à combustible de type PEMFC à basse température et  
 25 moyenne pression. L'unité de production, autrement appelée dispositif 1, est composée des organes suivants :

réservoir hydrocarbure : 2  
 réservoir oxygène sous pression ou liquide : 3  
 réacteur de conversion en CO + H<sub>2</sub> à 60 bars : 4  
 30      moyen de préchauffage des réactifs : 5  
 premier échangeur thermique de refroidissement des produits : 6a  
 réacteur de conversion finale du CO en CO<sub>2</sub> : 11  
 condenseur de l'eau 7 bars : 13



second échangeur thermique de refroidissement des produits : 6b

post-combustion des produits finaux 7 bars : 12

réservoir d'eau 7 bars : 16

5 organe de compression de l'air 1bars / 7 bars : 19

organe de détente de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 60 bars / 7 bars : 18

container de stockage du CO<sub>2</sub> 7 bars : 15

L'unité de production 1 produit de l'hydrogène pour une utilisation immédiate et en mélange avec CO<sub>2</sub> dans une pile à  
 10 combustible 17 à relativement basse température et basse pression. Dans le cas de cette variante de réalisation, l'unité de production 1 ne comporte pas de membrane 7 de perméation de l'hydrogène, mais un refroidissement complémentaire 6b des produits au cours de la conversion finale du CO en CO<sub>2</sub>. L'unité  
 15 de production d'hydrogène 1 fonctionne sous un niveau de pression élevé (30 à 60 bars). L'énergie récupérée lors de la détente 18, 19 du mélange H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> permet de comprimer l'air admis dans la pile à combustible 17. L'énergie récupérable est importante puisque le débit massique et volumique de H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub> à  
 20 détendre est plus élevé que dans le cas de l'unité de production représentée sur la figure 4. Il est possible de faire fonctionner la pile 17 à une pression plus élevée (5 ou 7 bars absolus plutôt que 1 bar), ce qui est favorable à la récupération de l'eau en sortie de pile 17 pour l'alimentation  
 25 du réacteur de conversion 4 et ce qui est favorable aussi à la compacité des équipements.

On va maintenant décrire la figure 6 qui représente, sous forme de blocs diagrammes, une autre variante de réalisation d'une unité de production d'un mélange d'hydrogène  
 30 et de dioxyde de carbone, destiné à être utilisé immédiatement dans une pile à combustible de type SOFC à haute température et moyenne pression.

L'unité de production, autrement appelée dispositif 1, est composée des organes suivants :

35 réservoir hydrocarbure : 2

- réservoir oxygène sous pression ou liquide : 3
- réacteur de conversion en CO + H<sub>2</sub> à 60 bars : 4
- moyen de préchauffage des réactifs : 5
- premier échangeur thermique de refroidissement des
- 5 produits : 6a
  - condenseur de l'eau 7 bars : 13
  - second échangeur de refroidissement 7 bars : 6b
  - post-combustion des produits finaux CO/H<sub>2</sub> 7 bars : 12
  - réservoir d'eau 7 bars : 15
- 10 organe de compression de l'air 1bars / 7 bars : 19
- organe de détente de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 60 bars / 7 bars : 18
- pile à combustible SOFC 7 bars 800°C : 20
- container de stockage du CO<sub>2</sub> 7 bars : 16
- L'unité de production 1 produit de l'hydrogène en
- 15 mélange avec CO et CO<sub>2</sub> pour une utilisation dans une pile à combustible de type SOFC (Solide Oxide Fuel Cell) fonctionnant à haute température (600 à 900°C) et relativement basse pression (entre 1 à 5 bars). Dans le cas de cette autre variante de réalisation, l'unité de production 1 ne comporte pas non plus de
- 20 membrane 8 de perméation de l'hydrogène, ni même de conversion finale 11 du CO en CO<sub>2</sub> puisque le CO peut être valorisé par la SOFC. L'unité de production d'hydrogène 1 fonctionne sous un niveau de pression élevé (30 à 60 bars). L'énergie récupérée lors de la détente 18, du mélange H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> permet de comprimer
- 25 l'air 19 admis dans la pile à combustible 17. Il est possible de faire fonctionner la SOFC à une pression plus élevée (5 ou 7 bars absolus plutôt que 1), ce qui est favorable à la récupération de l'eau en sortie de pile pour l'alimentation du réacteur de conversion 4 et à la compacité des équipements.
- 30 Le moyen de préchauffage des réactifs 5 et l'échangeur thermique de refroidissement 6 des produits dans le cas des variantes de réalisation représentées sur les figures 3 à 6 peuvent être avantageusement associés de manière à ce que l'énergie récupérée sur les produits soit transférée aux
- 35 réactifs. Les deux possibilités d'association : régénérative ou

récupérative peuvent être mises en œuvre dans les variantes de réalisation ci-dessus décrites.

On va maintenant décrire la figure 7 qui représente une variante de réalisation d'un moyen de préchauffage des réactifs 5 et d'un échangeur thermique de refroidissement des produits 6 associés pour constituer un système régénératif. Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 7 le moyen de préchauffage des réactifs précédemment référencé 5 est référencé 22 et l'échangeur thermique de refroidissement précédemment référencé 6 est référencé 23.

Dans le cas d'échangeurs régénératifs, la chaleur est stockée dans les éléments en matériau céramique placés dans le moyen de préchauffage des réactifs 22 et dans l'échangeur thermique de refroidissement 23. Le moyen de préchauffage des réactifs 22 et l'échangeur thermique de refroidissement 23 sont disposés de part et d'autre du réacteur de conversion 4.

Les flux sont alternés périodiquement. Les réactifs froids entrent dans le moyen de préchauffage des réactifs 22 dont les éléments céramiques sont chauds, s'échauffent à son contact et le refroidissent tandis que les produits chauds pénètrent sans l'échangeur thermique de refroidissement 23, relativement froid, se refroidissent au contact des éléments céramiques et les réchauffent. Après un certain temps (de l'ordre d'une minute à 30 minutes selon le dimensionnement de l'installation) les flux sont inversés au moyen des vannes 21 et les rôles du moyen de préchauffage des réactifs 22 et de l'échangeur thermique de refroidissement 23 sont inversés. Les réactifs alimentent l'échangeur thermique de refroidissement 23, devenu suffisamment chaud pour être le moyen de préchauffage des réactifs 22, puis traversent le réacteur de conversion 4 en sens inverse. Les produits de conversion sortent du réacteur de conversion 4 vers le moyen de préchauffage des réactifs 22. Ce dernier est devenu suffisamment froid pour être l'échangeur thermique de refroidissement.

Les éléments en céramique présentent l'avantage de pouvoir être utilisés très haute température.

On va maintenant décrire la figure 8 qui représente une variante de réalisation d'un moyen de préchauffage des réactifs 5 et d'un échangeur thermique de refroidissement des produits 6 associés pour constituer un système récupératif 24.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 8, le moyen de préchauffage des réactifs 5 et l'échangeur thermique de refroidissement des produits 6 forment les deux côtés d'un même équipement et la chaleur est transférée de l'un à l'autre à travers la surface étanche qui les sépare. Cette configuration présente l'avantage d'un fonctionnement continu et de ne pas nécessiter un système de vannes de contrôle et d'inversion des débits. L'inertie thermique est également beaucoup plus faible.

Les hydrocarbures, l'oxygène et l'eau ou la vapeur pénètrent dans le système récupératif 24 où ils se réchauffent en refroidissant les produits chauds de la conversion. Ils sont ensuite injectés dans le réacteur de conversion 4, à l'opposé du système récupératif 24 par des circuits d'alimentation 25. Les produits chauds de conversion pénètrent ensuite dans le système récupératif 24.

Dans le cas des quatre variantes de réalisation représentées en se référant aux figures 3 à 6, après extraction de l'hydrogène ou sa valorisation par la pile à combustible, le gaz peut encore contenir une faible teneur résiduelle en hydrogène. Il en est de même pour le CO après sa conversion en CO<sub>2</sub> ou sa valorisation par la pile de type SOFC. Le gaz est alors soumis à une post combustion 12 de ces résidus qui les transforme en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

Le gaz, sous une pression élevée (50 ou 60 bars dans le cas des variantes de réalisation des figures 3 ou 4) ou une pression moyenne (5 à 7 bars dans les cas des variantes de réalisation figures 5 ou 6), ne comporte alors plus que de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone (avec de faibles traces de

CO, H<sub>2</sub> si la post combustion n'a pas été complète et d'azote si l'oxygène utilisé n'est pas pur). Son refroidissement jusqu'à une température de l'ordre de 40°C mènera à la condensation 13 de la presque totalité de l'eau qui pourra être recyclée en tête de procédé de conversion de l'hydrocarbure via un réservoir d'eau sous pression 15.

Le gaz résiduel n'est alors que du CO<sub>2</sub> quasiment pur (avec des traces de CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). A la pression de 60 bars, le CO<sub>2</sub> peut être facilement condensé par refroidissement au contact d'une paroi à température ambiante. Le taux de condensation effectif du CO<sub>2</sub> dépendra de la température de paroi froide et de la quantité d'impuretés résiduelles dans le gaz : par exemple, à 60 bars et avec une paroi à 10°C, on atteindra 92% à 99,2% de condensation du CO<sub>2</sub> si les traces de CO, H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> représentent respectivement 2% à 0,2% dans les produits sortant de la chambre de postcombustion. Le CO<sub>2</sub> peut alors être stocké sous forme liquide dense. Des pressions aussi basses que 30 bars sont acceptables pour condenser le CO<sub>2</sub> : il faut alors utiliser un fluide frigorigène à des températures négatives telles que - 20°C pour atteindre des taux de condensation de CO<sub>2</sub> importants, fonction de la quantité d'impureté résiduelle dans le gaz.

Dans le cas des variantes représentées sur les figures 5 et 6, le flux de CO<sub>2</sub> généré peut être stocké sous une pression de 7 bars ou éventuellement re-comprimé pour être condensé.

Dans tous les cas, il est possible de ne pas rejeter à l'atmosphère le CO<sub>2</sub> issu de la conversion de l'hydrocarbure. Il peut être valorisé dans un procédé consommant du CO<sub>2</sub> ou stocké en nappes souterraines. Finalement, si l'hydrogène provient d'un hydrocarbure fossile, sa production n'a généré aucun effet de serre supplémentaire. Si l'hydrogène provient d'un bio-combustible renouvelable, sa production s'est accompagnée d'un puits de carbone.

Les figures 3 et 4 montrent deux variantes de réalisation comprenant deux étapes successives. L'une a pour objet de convertir le CO en CO<sub>2</sub> par la réaction catalytique du

gaz à l'eau :  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . L'autre a pour objet d'extraire l'hydrogène formé à l'aide d'une membrane 7. L'utilisation d'oxygène à la place de l'air favorise l'extraction par membrane 7 puisque la pression partielle de l'hydrogène, non dilué dans l'azote, est plus élevée.

De plus, il est avantageux de pouvoir combiner plusieurs fonctions dans le même équipement. L'utilisation d'un gaz vecteur ou gaz d'extraction, tel que de la vapeur d'eau en aval de la membrane 7 de perméation, permet d'abaisser la pression partielle de l'hydrogène en aval et donc de mieux épuiser l'hydrogène du reformat. On a représenté sur la figure 9 l'augmentation de l'efficacité d'extraction de l'hydrogène en fonction du rapport entre le débit molaire d'hydrogène à extraire et le débit molaire du flux de vapeur d'eau d'extraction. Dans le cas représenté sur la figure 9, la pression totale en amont de la membrane 7 est de 45 bar, la fraction molaire d'hydrogène en amont est de 50,9%, la pression totale en aval de la membrane 7 est de 5 bar. Des efficacités d'extraction de 90 à 100% peuvent être atteintes, même avec des contre pression de 5 bars en aval de la membrane 7. Après extraction de l'hydrogène, le flux de vapeur d'eau peut être condensé par refroidissement pour être recyclé vers la membrane d'extraction et laisser un flux d'hydrogène pur à valoriser ou stocker.

On va maintenant décrire, en se référant aux figures 10a et 10b, deux variantes de réalisation selon l'invention d'un réacteur de conversion finale du CO en CO<sub>2</sub> 11 comportant une membrane perméable 7 à l'hydrogène permettant d'extraire l'hydrogène. Dans le cas d'installations à faible débit et petite taille, il est possible d'organiser l'enceinte de perméation 27 de manière concentrique au réacteur de conversion. Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 10a, l'hydrogène est extrait au centre du réacteur de conversion finale 11.

Le tube membrane 26 est placé selon l'axe de l'enceinte 27 et est alimenté en vapeur d'eau d'extraction. Le catalyseur de conversion est placé dans l'enceinte annulaire autour du tube membrane 26 et est parcouru par les gaz à  
5 convertir globalement à contre courant de la vapeur d'eau d'extraction.

Dans le cas de la variante de réalisation représentée sur la figure 10b, l'hydrogène est extrait à la périphérie du réacteur de conversion finale 11. La vapeur d'eau d'extraction  
10 de l'hydrogène circule à la périphérie du réacteur de conversion finale 11. Le catalyseur de conversion est placé au centre.

On va maintenant décrire, en se référant à la figure 11, une autre variante de réalisation selon l'invention d'un réacteur de conversion finale du CO en CO<sub>2</sub> 11 équipé d'une série  
15 de doigt de gants plongeant au cœur du réacteur et supportant chacun une membrane perméable à l'hydrogène permettant d'extraire l'hydrogène.

Dans le cas d'installation de grande capacité, la surface de membrane à installer mènera à des diamètre et  
20 longueur trop importants si on garde la configuration représentée sur les figures 10a ou 10b. De même, la quantité de catalyseur à utiliser mènerait à une couronne trop épaisse. De ce fait, les compositions et températures dans chaque section ne seraient pas homogènes. Il est préférable de fractionner les  
25 épaisseurs de catalyseur en utilisant de nombreux tubes membranes 26, en forme de doigts de gant. Les tubes 26, de plus faibles diamètre et longueur, et plongent jusqu'au cœur du réacteur de conversion 11, à partir de la paroi externe.

Des réacteurs tels que ceux décrits en se référant aux  
30 figures 10a , 10b et 11 permettent de ne pas dissocier les étapes de conversion finale CO/CO<sub>2</sub> et d'extraction de l'hydrogène. Elles sont réalisées dans la même enceinte. Il est ainsi possible de diminuer la pression partielle d'hydrogène lors de la conversion finale CO/CO<sub>2</sub> et donc de déplacer  
35 l'équilibre vers la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> : la réaction de

conversion est accélérée. Une moins grande quantité de catalyseur ou une enceinte de taille plus réduite peuvent être utilisées pour des performances équivalentes. Cette configuration est possible car la conversion du CO en CO<sub>2</sub> et l'extraction par une membrane perméable à l'hydrogène se font au même niveau de température : de l'ordre de 250 et 400°C. La réaction du gaz à l'eau est exothermique et de la chaleur doit être extraite pour maintenir le gaz dans la plage de température de fonctionnement optimal du catalyseur. Dans le cas où la membrane est placée dans le réacteur de conversion finale, le flux de vapeur d'eau d'extraction, peut avantageusement être utilisé pour refroidir l'enceinte de conversion du CO en CO<sub>2</sub>. De même, lors que l'installation est froide et qu'il faut la réchauffer pour que le catalyseur et la membrane perméable parviennent dans leur meilleure plage de température de fonctionnement, le flux de vapeur d'eau d'extraction peut être utilisé pour apporter de la chaleur à ce réacteur de conversion. Le ou les tube(s) supportant la membrane de perméation 26 et traversés par la vapeur d'eau d'extraction peuvent avantageusement faire fonction d'échangeur de chaleur et d'éviter l'utilisation d'équipements spécifiques à cette fonction d'échange de chaleur. La température de l'enceinte de conversion peut ainsi être régulée par variation en débit et température du flux de vapeur d'eau d'extraction.

L'azote peut être produit par distillation de l'air dans des conditions cryogéniques. La production d'un kg d'azote s'accompagne de la production de 0,30 kg d'oxygène. Cet oxygène, liquide, peut être valorisé sur place pour la production d'hydrogène par le procédé selon l'invention décrit en se référant aux figures. Il peut aussi être transporté pour être valorisé sur un autre site en utilisant le procédé selon l'invention décrit en se référant aux figures 3 à 6.

Avec l'oxygène produit, et pour un rendement énergétique du procédé de production d'hydrogène de 80 à 90%, la consommation de gazole est respectivement égale à 0,21 kg / kg



d'azote et à 0,26 kg / kg d'azote pour une quantité de CO<sub>2</sub> séquestrée respectivement égale à 0,67 kg par kg d'azote et à 0,82 kg par kg d'azote. La quantité d'hydrogène générée est respectivement égale à 0,054 kg H<sub>2</sub> par kg d'azote produit et à  
 5 0,073 kg H<sub>2</sub> par kg d'azote produit, représentant une énergie chimique de 7,7 à 10 MJ et une énergie électrique de 1,1 à 1,45 kWh après utilisation en pile à combustible.

L'hydrogène peut également être produit par électrolyse de l'eau. La production d'un kg d'hydrogène  
 10 électrolytique s'accompagne de la production de 8 kg d'oxygène. Tout comme l'hydrogène, cet oxygène doit être comprimé pour pouvoir être valorisé selon l'une quelconque des variantes de réalisation représentées sur les figures 3 à 6. La variante de réalisation représentée la figure 3 présente cependant  
 15 l'avantage d'une valorisation de l'oxygène sur place pour produire de l'hydrogène. On obtient, grâce au procédé selon l'invention, un flux d'hydrogène chimique complétant l'hydrogène électrolytique, tout en contribuant à la séquestration du CO<sub>2</sub>, ainsi qu'à l'amortissement de toutes les utilités de  
 20 conditionnement de l'hydrogène produit.

L'effet de levier est important puisque avec 8 kg d'oxygène produit, et pour un rendement énergétique de procédé chimique de production d'hydrogène de 80 à 90%, la consommation de gazole est respectivement égale à 5,75 à 6,9 kg / kg  
 25 d'hydrogène électrolytique pour une quantité de CO<sub>2</sub> séquestrée respectivement égale à 18,1 kg par kg d'hydrogène électrolytique et à 21,8 kg par kg d'hydrogène électrolytique. La quantité d'hydrogène générée est respectivement égale à 1,45 kg d'hydrogène chimique par kg d'hydrogène électrolytique et à 1,96  
 30 kg d'hydrogène chimique par kg d'hydrogène électrolytique.

Par le couplage des deux procédés, on aboutit à une augmentation de la quantité d'hydrogène produit d'un facteur presque égal à 3, ce qui compense largement les pertes de rendement de l'électrolyse.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour produire de l'hydrogène à partir d'un hydrocarbure avec un bon rendement énergétique et en générant de faibles quantités de dioxyde de carbone et de polluants ;

ledit procédé comprenant :

- 5           - (a) l'étape de mettre en œuvre un flux d'oxygène (pur ou quasiment pur) pour oxyder une partie des hydrocarbures et apporter la chaleur pour convertir, par de la vapeur d'eau, à des températures appropriées, la quasi intégralité de l'autre partie des hydrocarbures en hydrogène, en monoxyde de carbone et  
10 en dioxyde de carbone ;

de sorte que le rendement de production d'hydrogène est ainsi amélioré ;

- le mélange formé par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau en excès étant  
15 ci-après appelé les produits de la conversion ;

ledit procédé comprenant en outre :

- (b) l'étape de préchauffer lesdits hydrocarbures, ledit flux d'oxygène et l'eau à vaporiser ;  
          lesdits hydrocarbures, ledit flux d'oxygène, l'eau à  
20 vaporiser étant ci-après appelés les réactifs ;

ledit procédé comprenant en outre les étapes suivantes :

- (c) des étapes de refroidissement des produits de conversion ayant pour objet de récupérer une fraction de  
25 l'énergie thermique desdits produits de conversion pour préchauffer lesdits réactifs et condenser (13) au moins en partie la vapeur d'eau contenue dans lesdits produits de conversion,

ledit procédé comprenant en outre les étapes suivantes

- 30           - (d) l'étape de valoriser l'hydrogène :  
          • soit en consommant l'hydrogène contenu dans les produits de conversion,

- soit en extrayant l'hydrogène des produits de conversion soit pour le consommer soit pour le stocker en l'attente d'une consommation ultérieure ;

lesdites étapes étant mises en œuvre à des pressions  
5 élevées appropriées, notamment supérieures à 30 bars, pour :

- intensifier les échanges de chaleur, et/ou
- augmenter la compacité du procédé, et/ou
- favoriser la liquéfaction du dioxyde de carbone

(14) par refroidissement et/ou,

10       • favoriser la condensation (13) de la vapeur d'eau par refroidissement et/ou

- améliorer le rendement global,

2. Procédé selon la revendication 1 ; ledit procédé comprenant en outre

15       - (e) des étapes de conversion finale (11) dudit monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, le cas échéant lors de ladite étape de valorisation de l'hydrogène ;

de sorte qu'au terme des étapes (a) à (e) le flux résiduel ne contient plus, en dehors de la vapeur d'eau non  
20 encore condensée, que ledit dioxyde de carbone.

3. Procédé selon la revendication 2 ; ledit procédé étant mis en œuvre à une pression suffisante pour mettre en oeuvre :

• une étape de condensation (14) dudit dioxyde de  
25 carbone contenu dans lesdits produits de conversion et/ou lesdits produits de conversion finale (11),

• une étape de séquestration dudit dioxyde de carbone sous forme liquide.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1  
30 à 3 ; ledit procédé mettant en œuvre une membrane perméable (26) sélectivement à l'hydrogène, pour extraire l'hydrogène des produits de conversion ; ledit procédé comprenant en outre :

- l'étape d'abaisser la pression partielle en aval de ladite membrane perméable (26) en diluant le flux d'hydrogène  
35 perméé dans un flux de vapeur d'eau d'extraction (7) ;

de sorte que la perméation de l'hydrogène est facilitée.

5 Procédé selon les revendications 2 et 4 prises ensemble ; ladite extraction (7) d'hydrogène au moyen d'une membrane perméable (26) étant réalisée en même temps que ladite étape de conversion finale (11) ;

10 de sorte que la pression partielle de l'hydrogène lors de l'étape de conversion finale (11) est abaissée, ce qui est favorable à la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

6. Procédé selon la revendication 5 ; ledit procédé comprenant en outre :

15 - l'étape de réguler la température de conversion finale (11) en ajustant le débit et/ou la température dudit flux de vapeur d'eau d'extraction (27).

20 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 ; ledit procédé étant tel que lesdites étapes de préchauffage et de refroidissement sont couplées dans un échangeur récupératif de telle sorte que lesdits réactifs et lesdits produits de conversion circulent en continu dans ledit échangeur récupératif.

25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ; ledit procédé étant plus particulièrement destiné à produire de l'hydrogène en vue d'alimenter une pile à combustible (17) fonctionnant avec de l'air ; ledit procédé comprenant en outre :

30 - l'étape de détendre (18) lesdits produits de conversion et/ou lesdits produits de conversion finale (11) et/ou l'hydrogène produit en comprimant l'air nécessaire au fonctionnement de ladite pile à combustible (17).

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ; ledit procédé étant en outre couplé avec un procédé de production d'hydrogène générant un flux d'oxygène, notamment par électrolyse ;

35 de sorte que l'on peut ainsi :

◦ limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention, et

◦ augmenter la quantité globale d'hydrogène produite.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ; ledit procédé étant en outre couplé avec un procédé de production d'azote générant un flux d'oxygène ;

de sorte que l'on peut ainsi limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention.

10 11. Dispositif (1) pour produire de l'hydrogène à partir d'un hydrocarbure avec un bon rendement énergétique et en générant de faibles quantités de dioxyde de carbone et de polluants ;

ledit dispositif (1) comprenant :

15 - (a) un réacteur de conversion (4) desdits hydrocarbures par de la vapeur d'eau ;

ledit réacteur de conversion (4) étant alimenté en oxygène pur ou quasiment pur pour oxyder une partie des hydrocarbures et apporter la chaleur nécessaire pour convertir, 20 en hydrogène, en monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone, à des températures appropriées, la quasi intégralité de l'autre partie des hydrocarbures ;

le mélange formé par l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau en excès étant 25 ci-après appelé les produits de la conversion ;

ledit dispositif (1) comprenant en outre :

- (b) des moyens de préchauffage (5) desdits hydrocarbures, dudit flux d'oxygène et de l'eau à vaporiser ;

30 lesdits hydrocarbures, ledit flux d'oxygène, l'eau à vaporiser étant ci-après appelés les réactifs ;

ledit dispositif (1) comprenant en outre :

- (c) au moins un échangeur thermique (6) pour refroidir lesdits produits de conversion, pour récupérer une fraction de l'énergie thermique desdits produits de conversion 35 afin de préchauffer lesdits réactifs et pour condenser (13) au

moins en partie la vapeur d'eau contenue dans lesdits produits de conversion,

- (d) un équipement de valorisation de l'hydrogène, comprenant :

5       • soit un organe, notamment une pile à combustible (17), consommant l'hydrogène contenu dans les produits de conversion,

10       • soit un organe d'extraction (7) pour extraire l'hydrogène des produits de conversion en vue de le consommer dans un appareil consommateur d'hydrogène ou de le stocker dans un réservoir d'hydrogène (10) en l'attente d'une consommation ultérieure ;

15       ledit réacteur de conversion (4), lesdits moyens de préchauffage (5), ledit échangeur thermique (6) et ledit équipement de valorisation fonctionnant à des pressions élevées appropriées, notamment supérieures à 30 bars, pour :

20       • intensifier les échanges de chaleur, et/ou  
       • augmenter la compacité du procédé, et/ou  
       • favoriser la liquéfaction du dioxyde de carbone par refroidissement et/ou,

      • favoriser la condensation (13) de la vapeur d'eau par refroidissement et/ou

      • améliorer le rendement global.

25       12. Dispositif (1) selon la revendication 11 ; ledit dispositif (1) comprenant en outre

      - (e) au moins un réacteur de conversion finale (11) dudit monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, le cas échéant combiné avec ledit équipement de valorisation de l'hydrogène ;

30       de sorte que le flux résiduel sortant dudit dispositif (1) ne contient plus, en dehors de la vapeur d'eau non encore condensée, que ledit dioxyde de carbone.

      13. Dispositif (1) selon la revendication 12 ; la pression dans ledit dispositif (1) étant suffisante pour mettre en œuvre :

° un condenseur (14) dudit dioxyde de carbone contenu dans lesdits produits de conversion et/ou lesdits produits de conversion finale (11),

5 ° un container de stockage (15) dudit dioxyde de carbone sous forme liquide.

14. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 ; ledit organe d'extraction (7) comportant une membrane perméable (26) sélectivement à l'hydrogène, pour extraire l'hydrogène des produits de  
10 conversion ; ledit organe d'extraction (7) comprenant en outre une alimentation en vapeur d'eau d'extraction (27), située en aval de ladite membrane perméable (26), abaissant la pression partielle en aval de ladite membrane perméable (26) en diluant le flux d'hydrogène perméé ;

15 de sorte que la perméation de l'hydrogène est facilitée.

15. Dispositif (1) selon les revendications 12 et 14 prises ensemble ; ledit organe d'extraction (7) au moyen d'une membrane perméable (26) étant disposé dans le réacteur de  
20 conversion finale (11) ;

de sorte que la pression partielle de l'hydrogène lors de conversion finale (11) est abaissée, ce qui est favorable à la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

16. Dispositif (1) selon la revendication 15 ; ledit  
25 dispositif (1) comprenant en outre des moyens de régulation de la température de conversion finale (11) agissant sur le débit et/ou sur la température d'entrée de ladite vapeur d'eau d'extraction (27).

17. Dispositif (1) selon l'une quelconque des  
30 revendications 15 ou 16 ; ledit dispositif (1) étant tel que ladite membrane perméable (26) est composée d'une pluralité de tubes plongeant dans ledit organe d'extraction (7) ; chaque tube ayant la forme d'un doigt de gant dont l'extrémité ouverte débouche à l'extérieur dudit organe d'extraction (7) ; ladite

extrémité ouverte permettant d'introduire ladite vapeur d'eau d'extraction (27) dans ledit tube.

18. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 11 à 17 ; ledit dispositif (1) étant tel que  
5 lesdits moyens de préchauffage (5) et ledit échangeur thermique (6) de refroidissement sont couplés dans un échangeur récupératif de telle sorte que lesdits réactifs et lesdits produits de conversion circulent en continu dans ledit échangeur récupératif.

10 19. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 11 à 18 ; ledit dispositif (1) étant plus particulièrement destiné à produire de l'hydrogène en vue d'alimenter une pile à combustible (17) fonctionnant avec de l'air ; ledit dispositif (1) comprenant en outre un organe de  
15 détente (18) desdits produits de conversion et/ou desdits produits de conversion finale (11) et/ou de l'hydrogène produit permettant de comprimer l'air nécessaire au fonctionnement de ladite pile à combustible (17).

20 20. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 11 à 19 ; ledit dispositif (1) étant en outre couplé avec un appareillage de production d'hydrogène générant un flux d'oxygène, notamment par électrolyseur ;

de sorte que l'on peut ainsi :

- limiter le coût de production de l'oxygène consommé  
25 dans le procédé selon l'invention, et
- augmenter la quantité globale d'hydrogène produite.

21. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications 11 à 19 ; ledit dispositif (1) étant en outre couplé avec un appareillage de production d'azote générant un  
30 flux d'oxygène ;

de sorte que l'on peut ainsi limiter le coût de production de l'oxygène consommé dans le procédé selon l'invention.



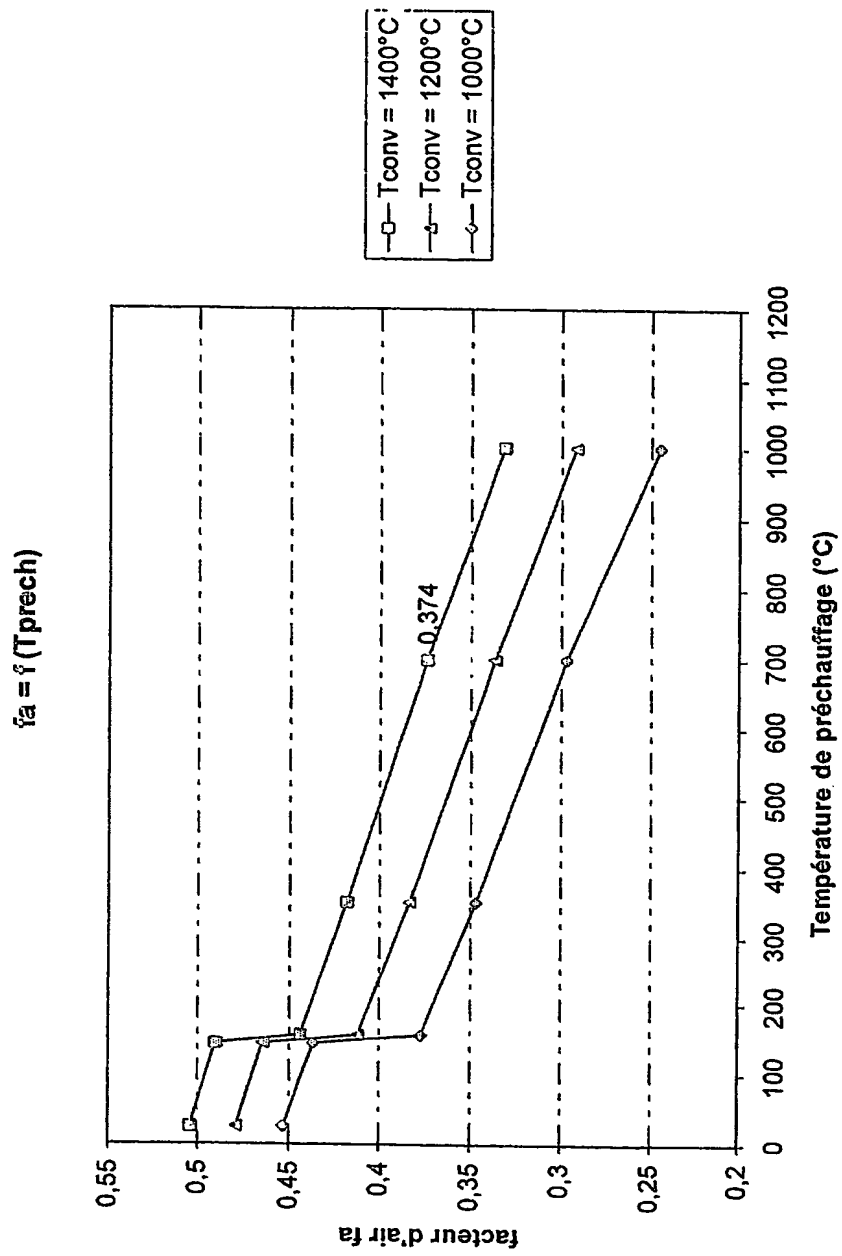


figure 1

$f_a = f(T_{prech})$

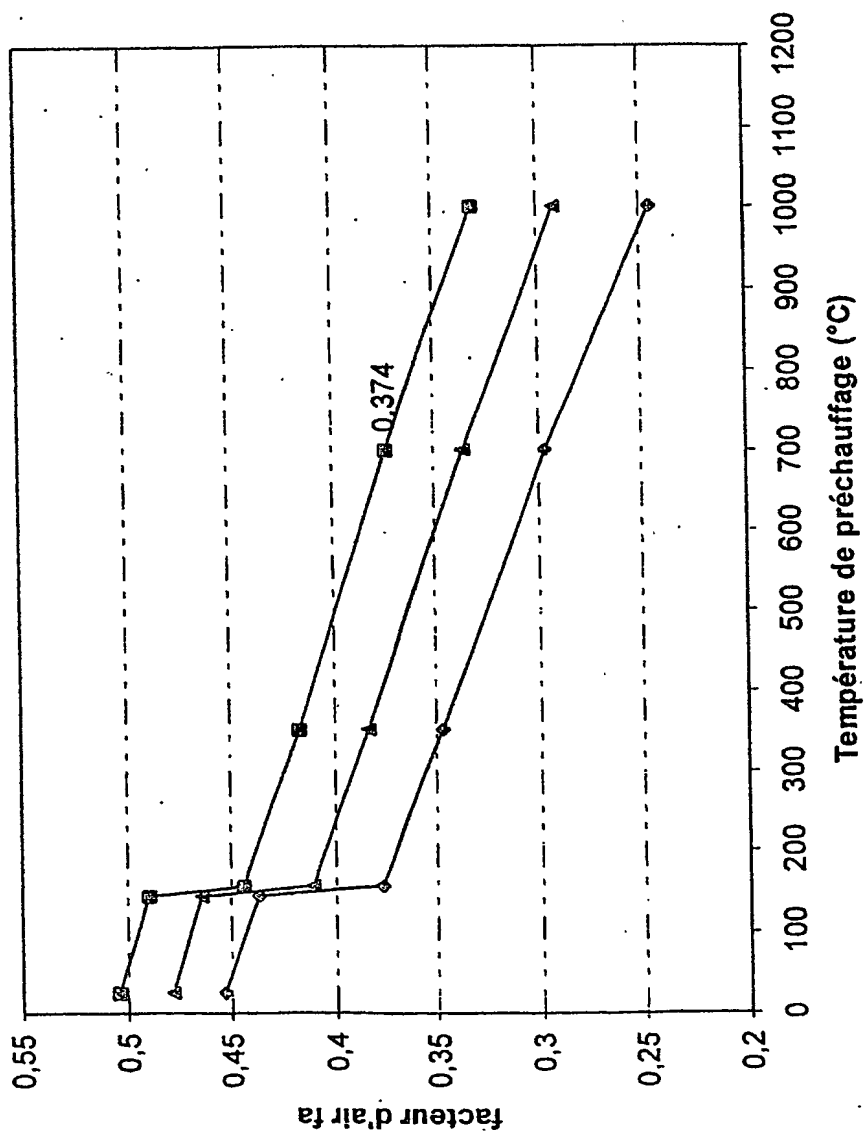


FIG-1

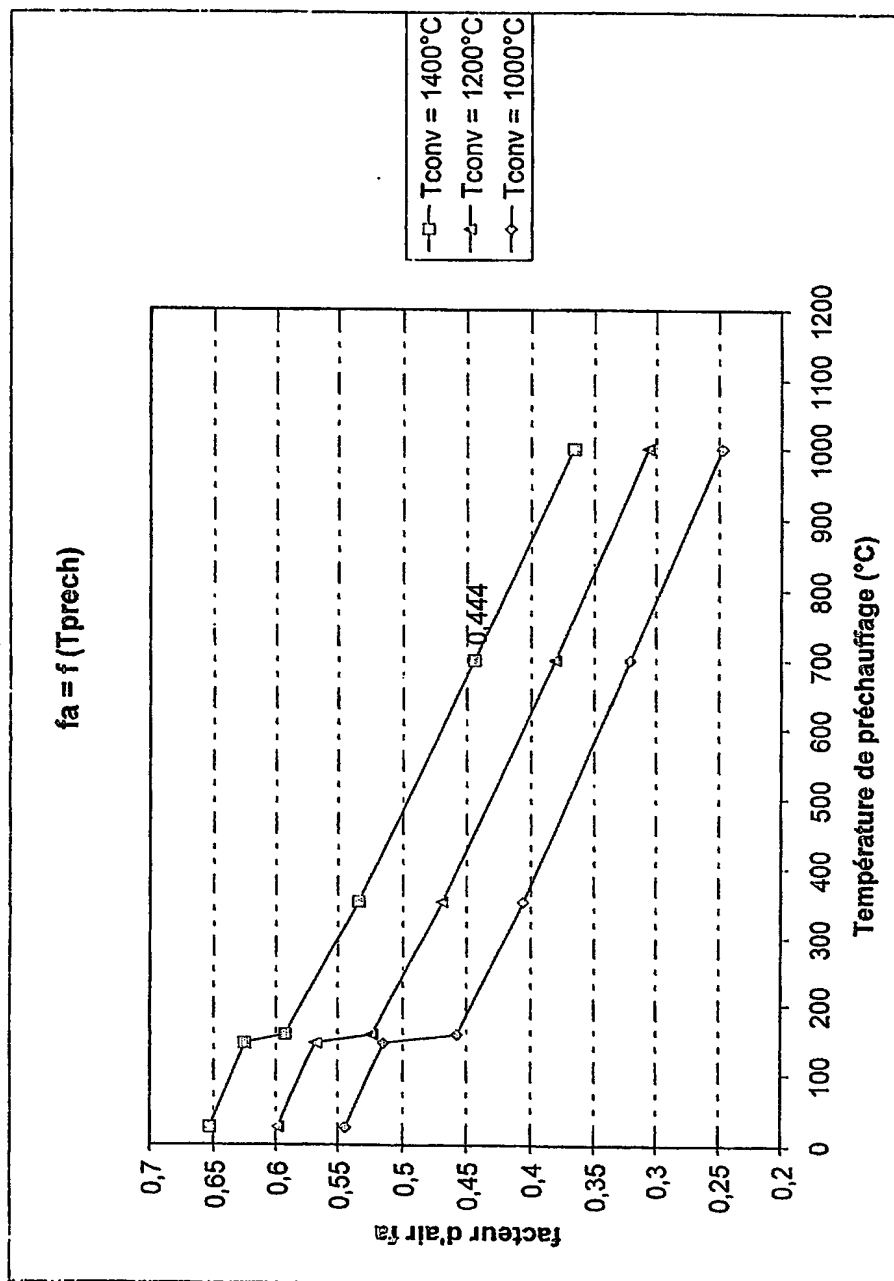
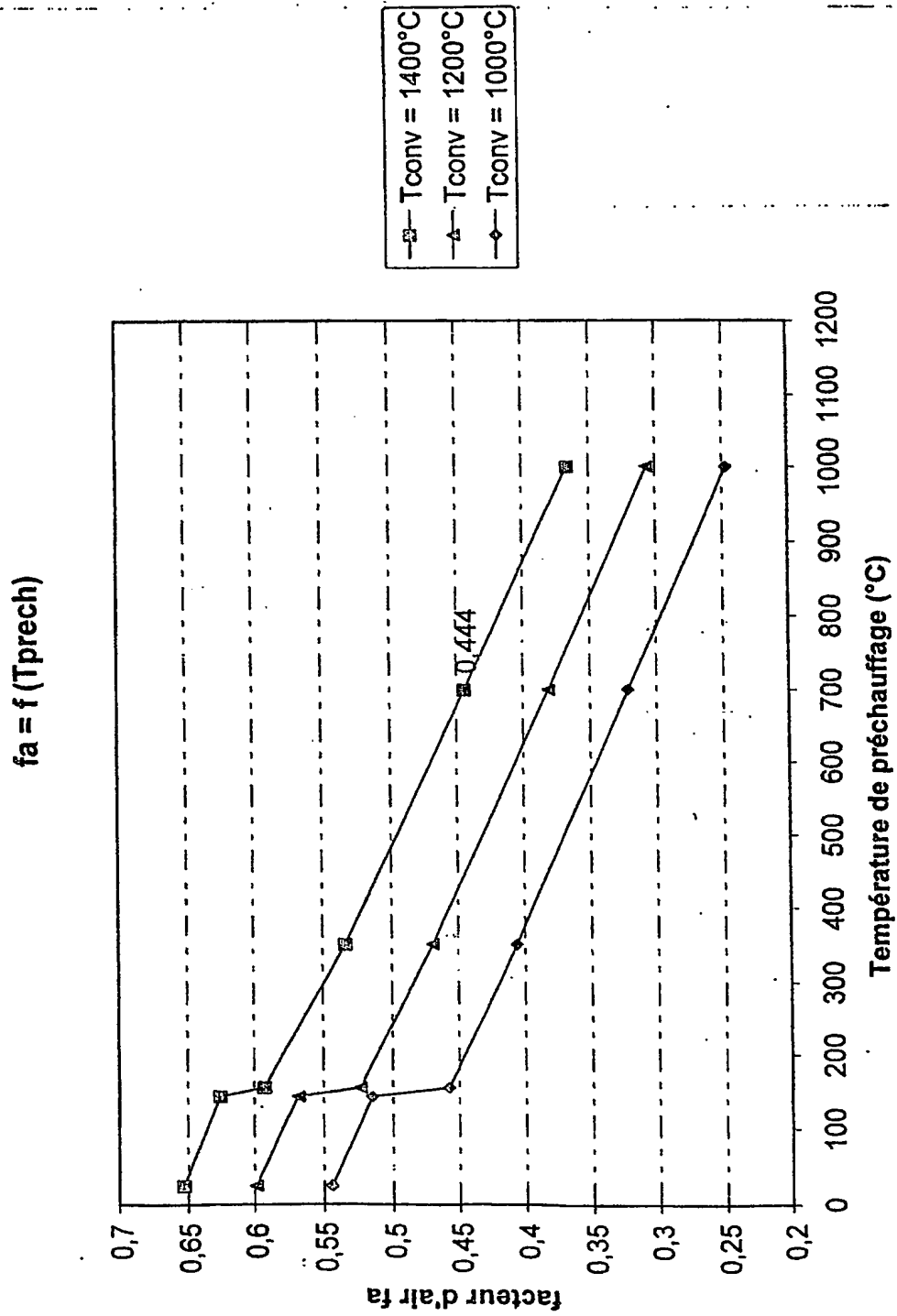


figure 2



FIG\_2

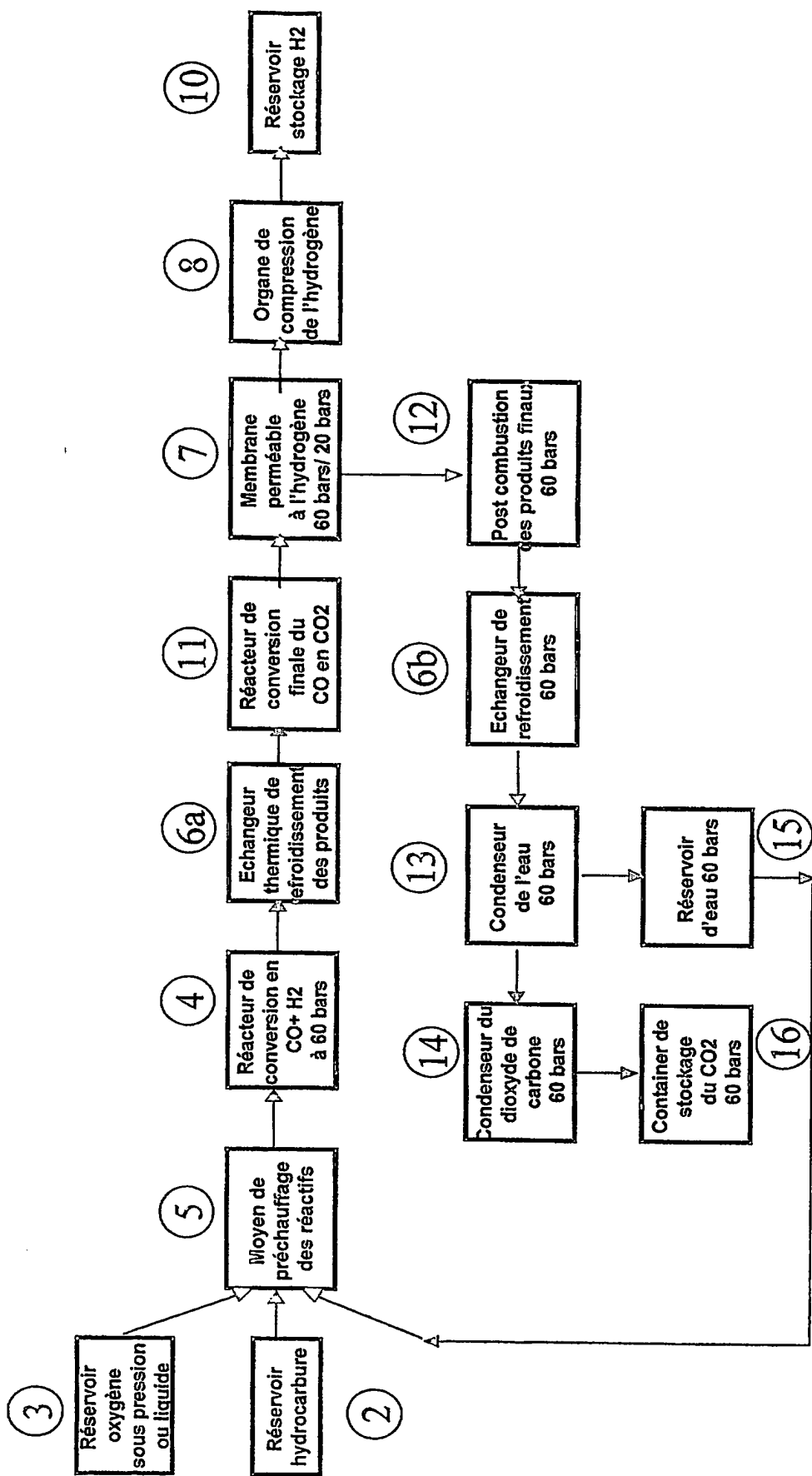
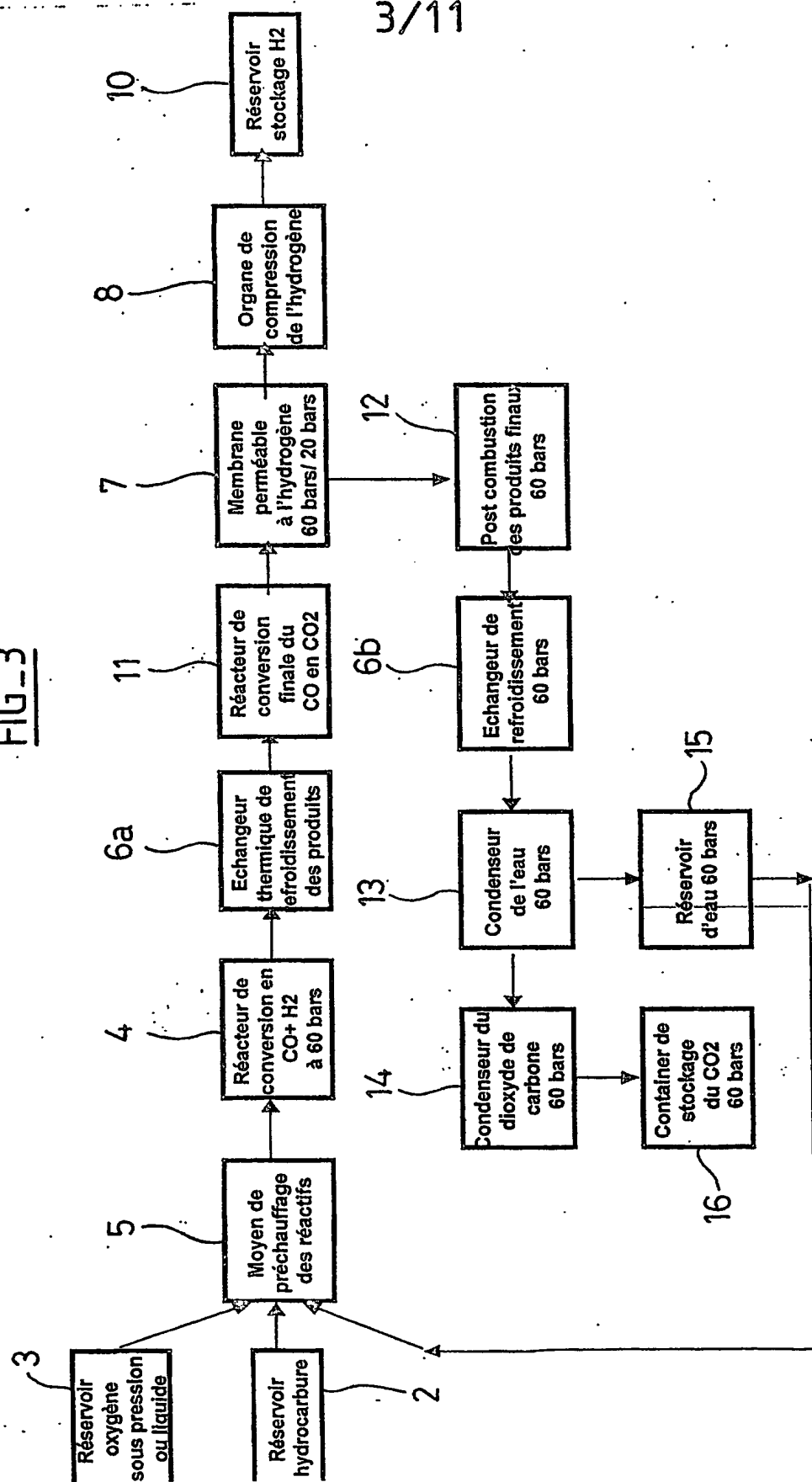


figure 3

FIG-3



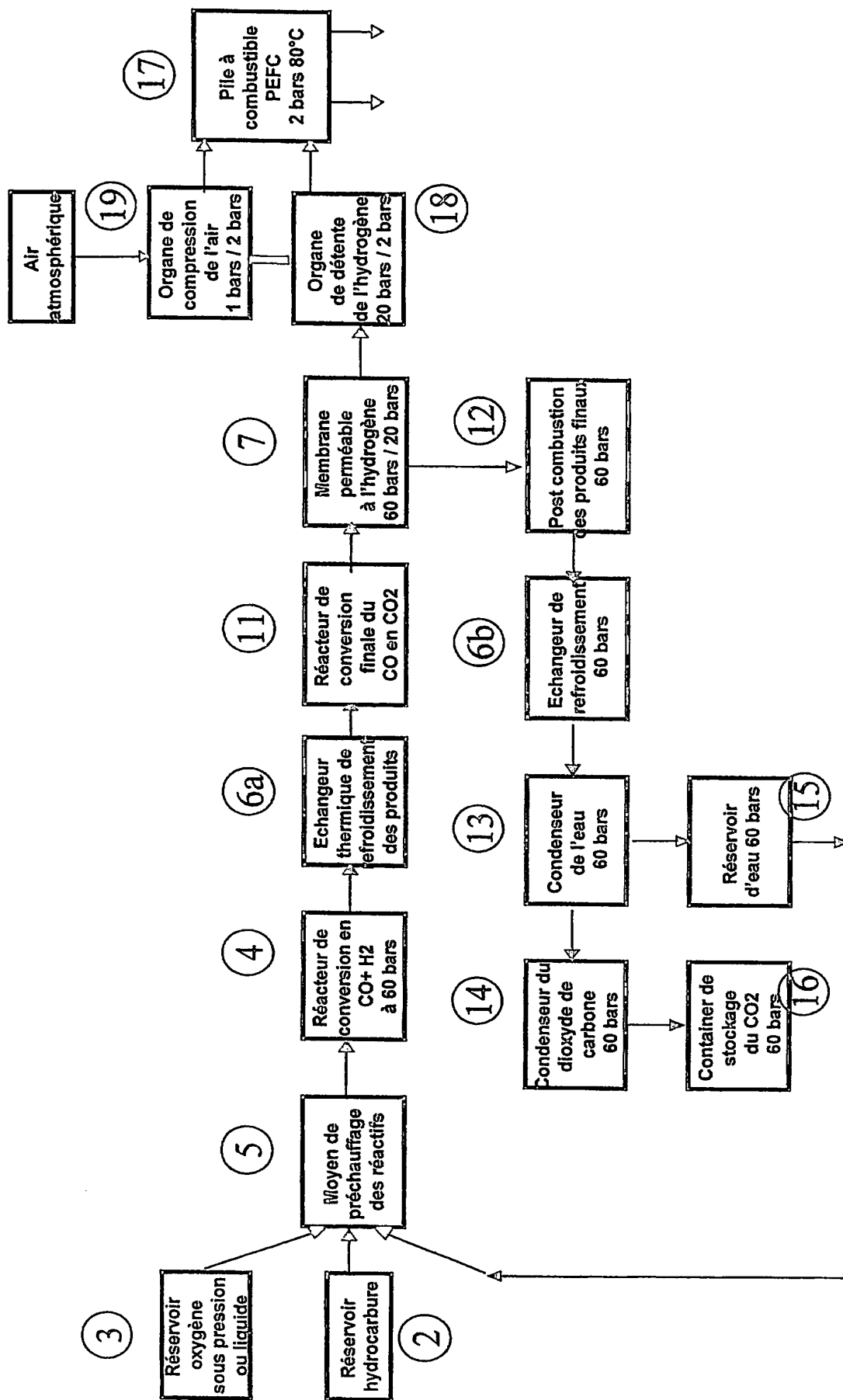
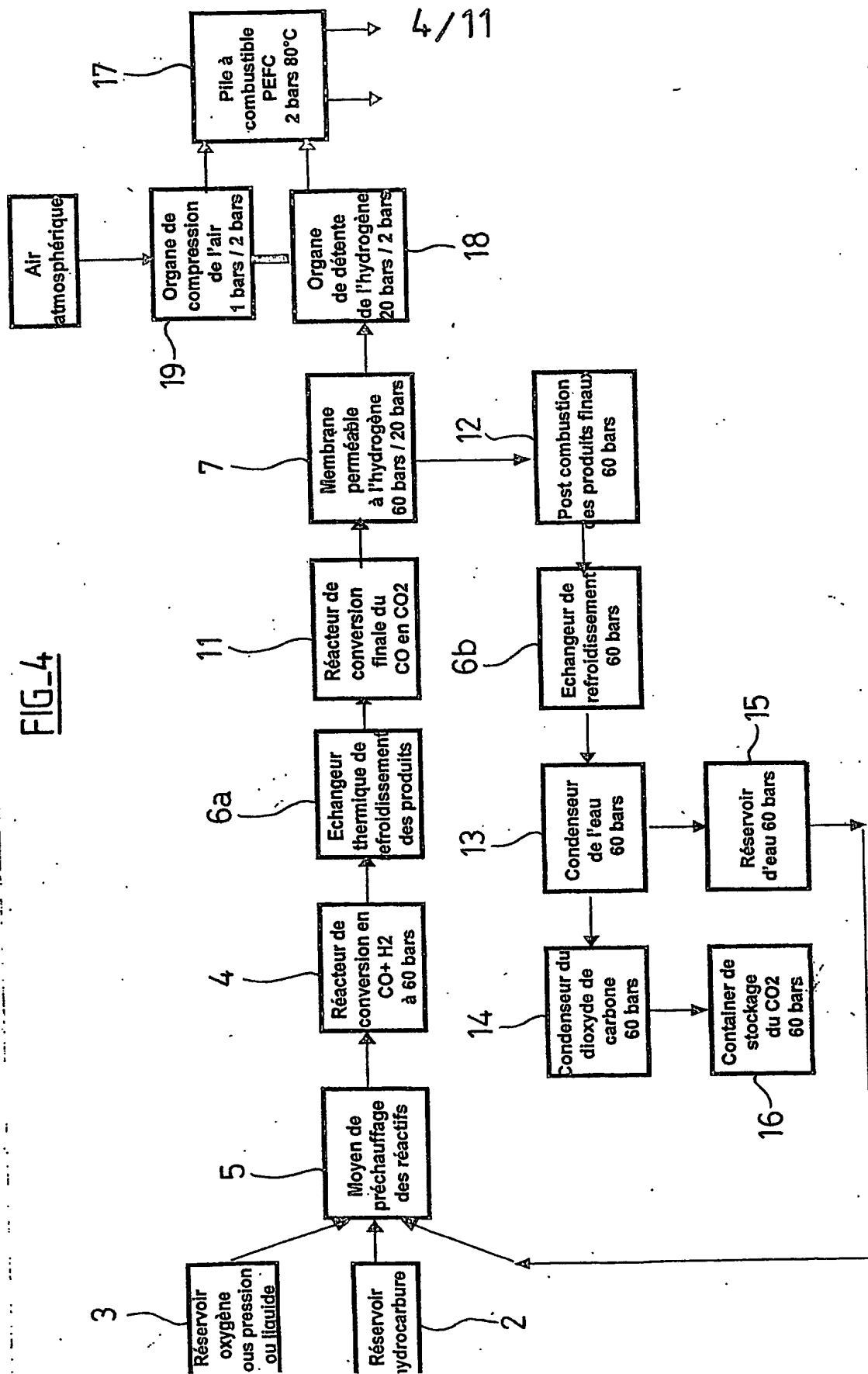


figure 4

FIG-4



4/11



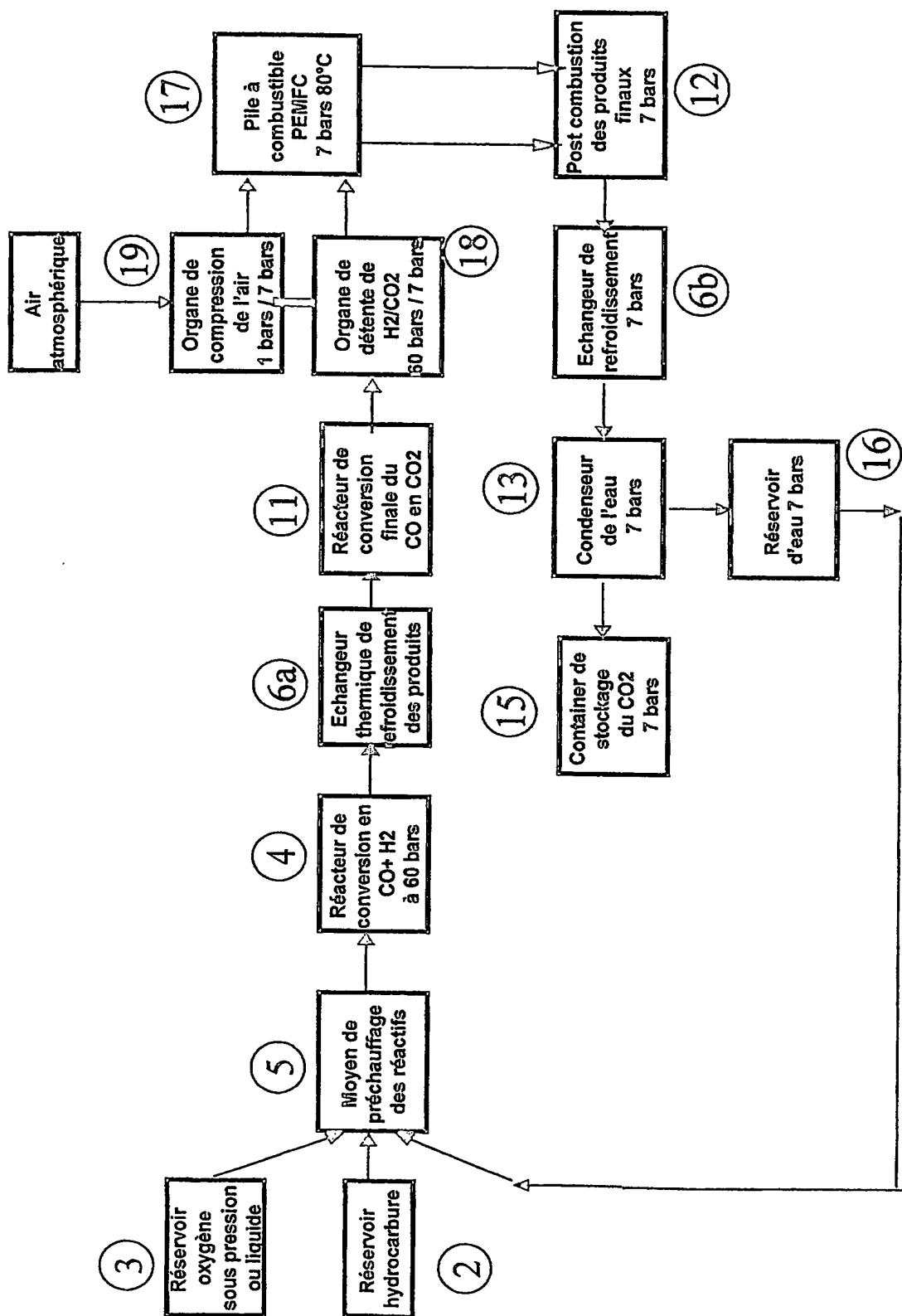
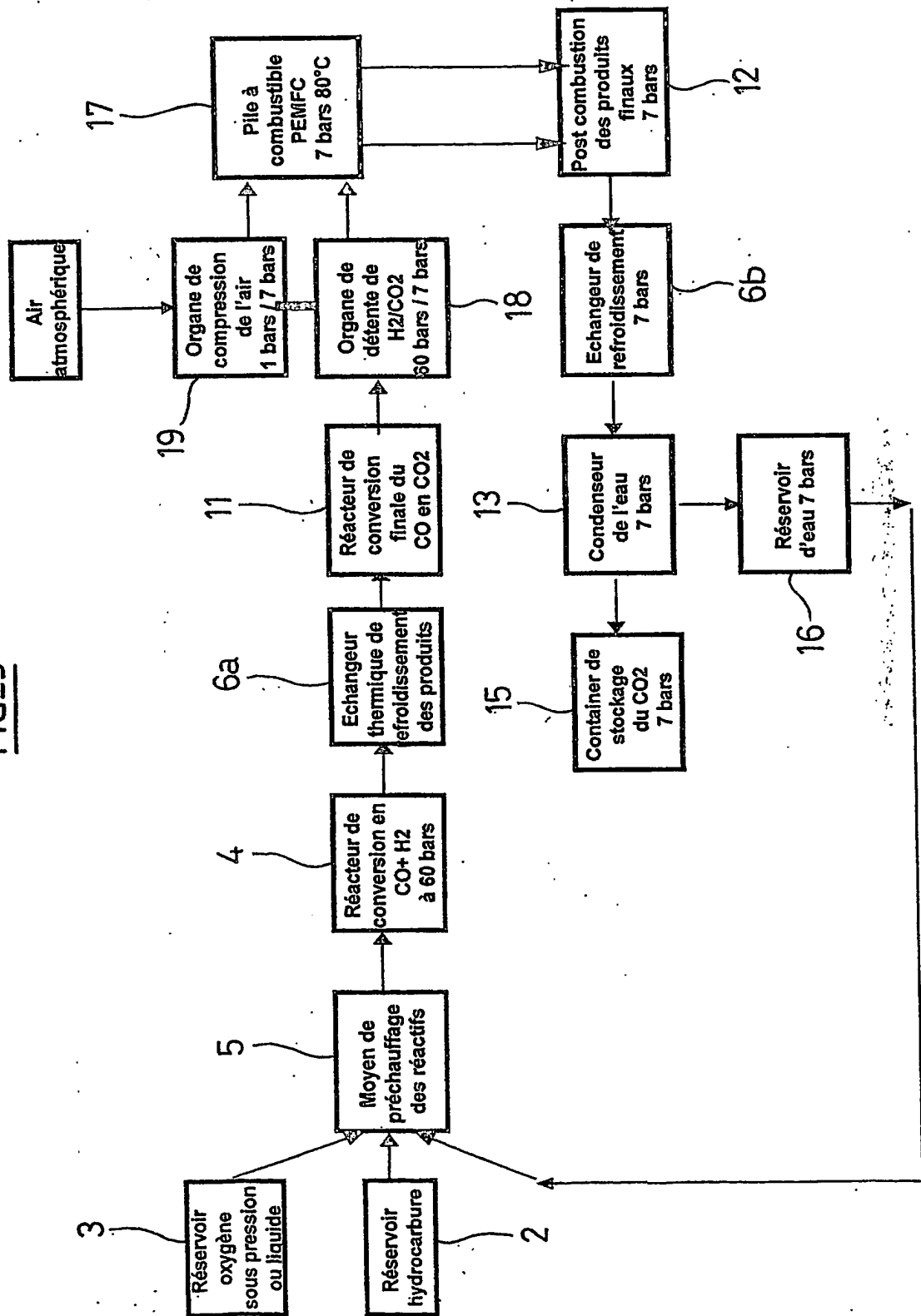
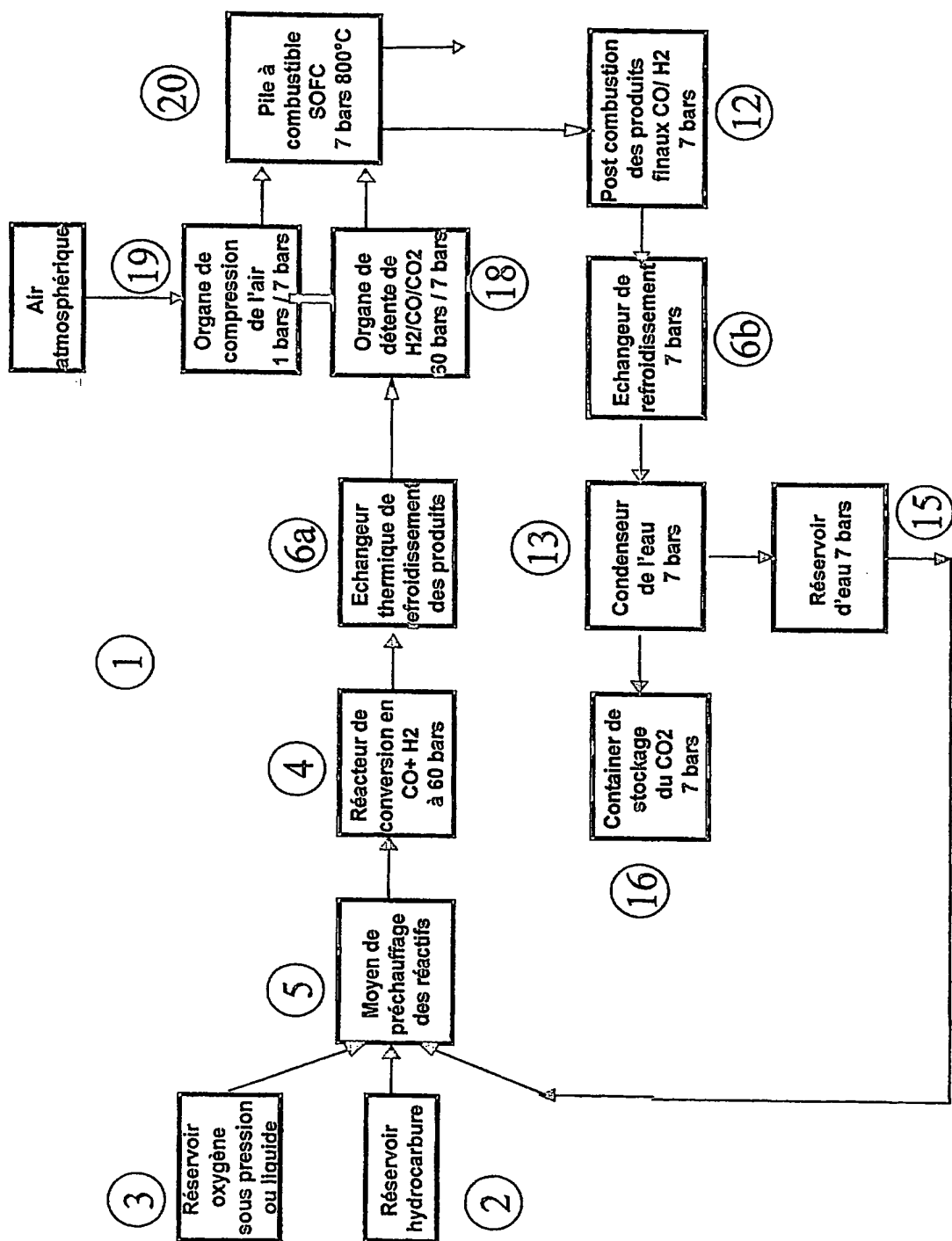
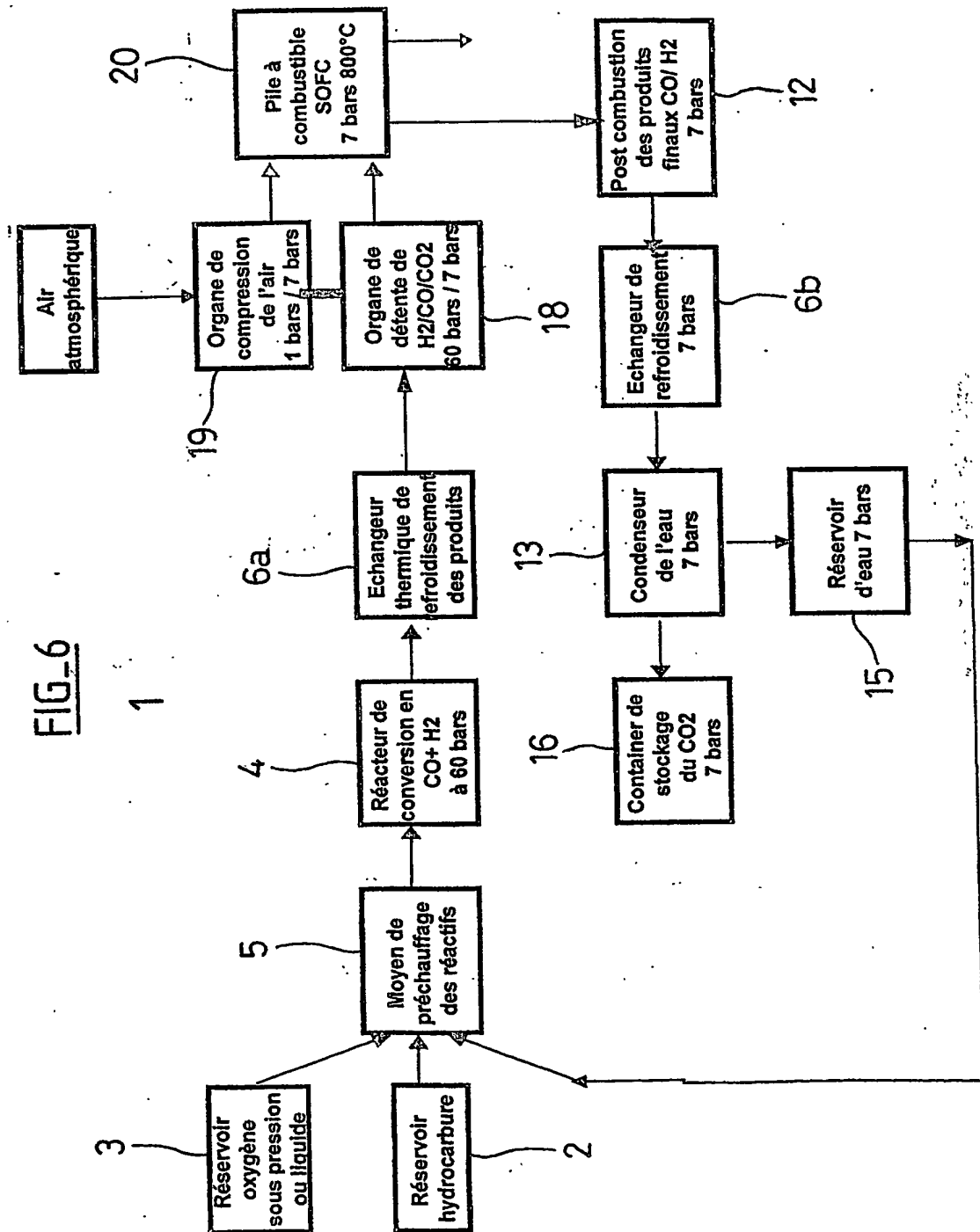


figure 5

FIG. 5







**FIG-6**

Figure 7

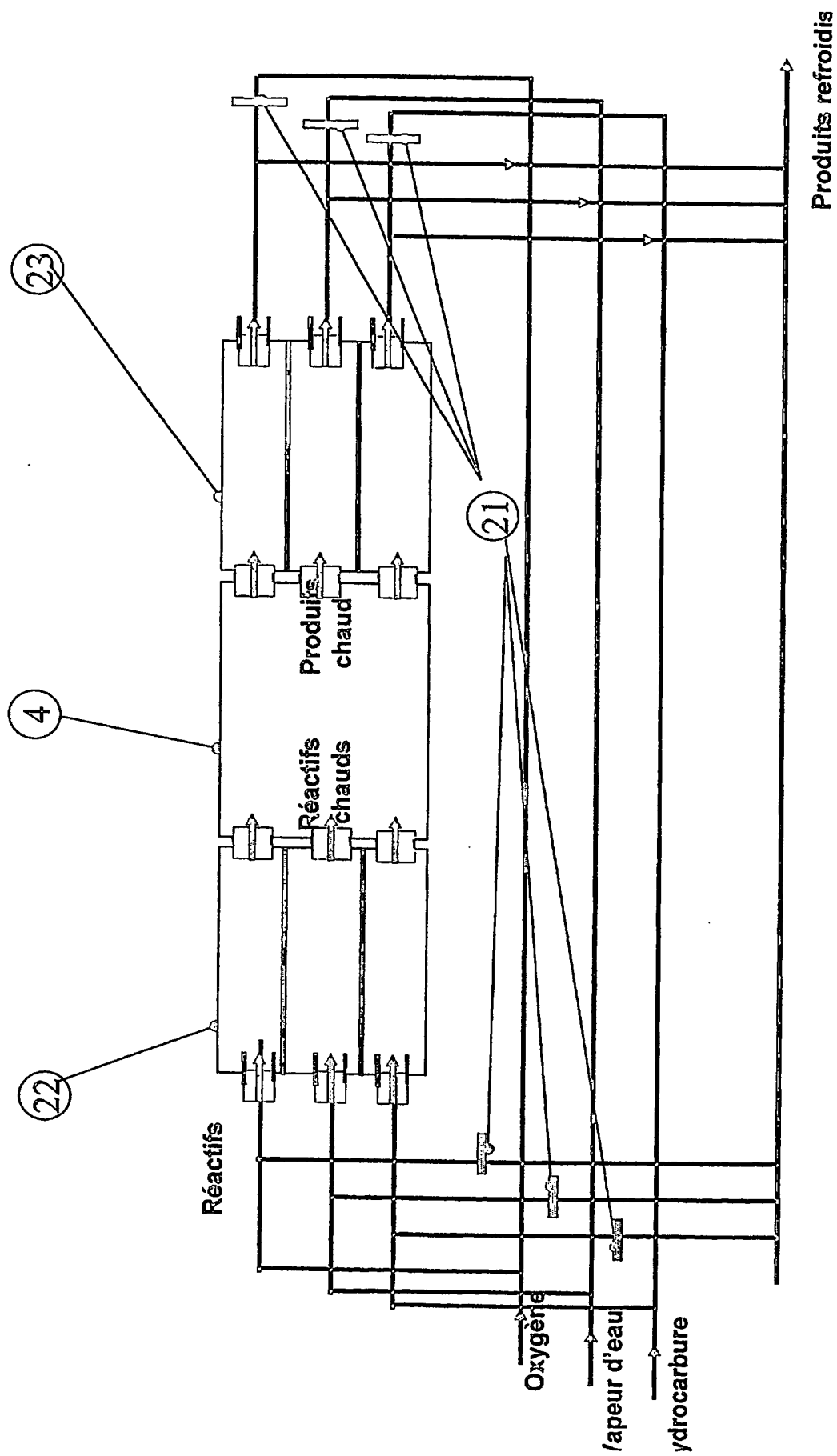


FIG. 7

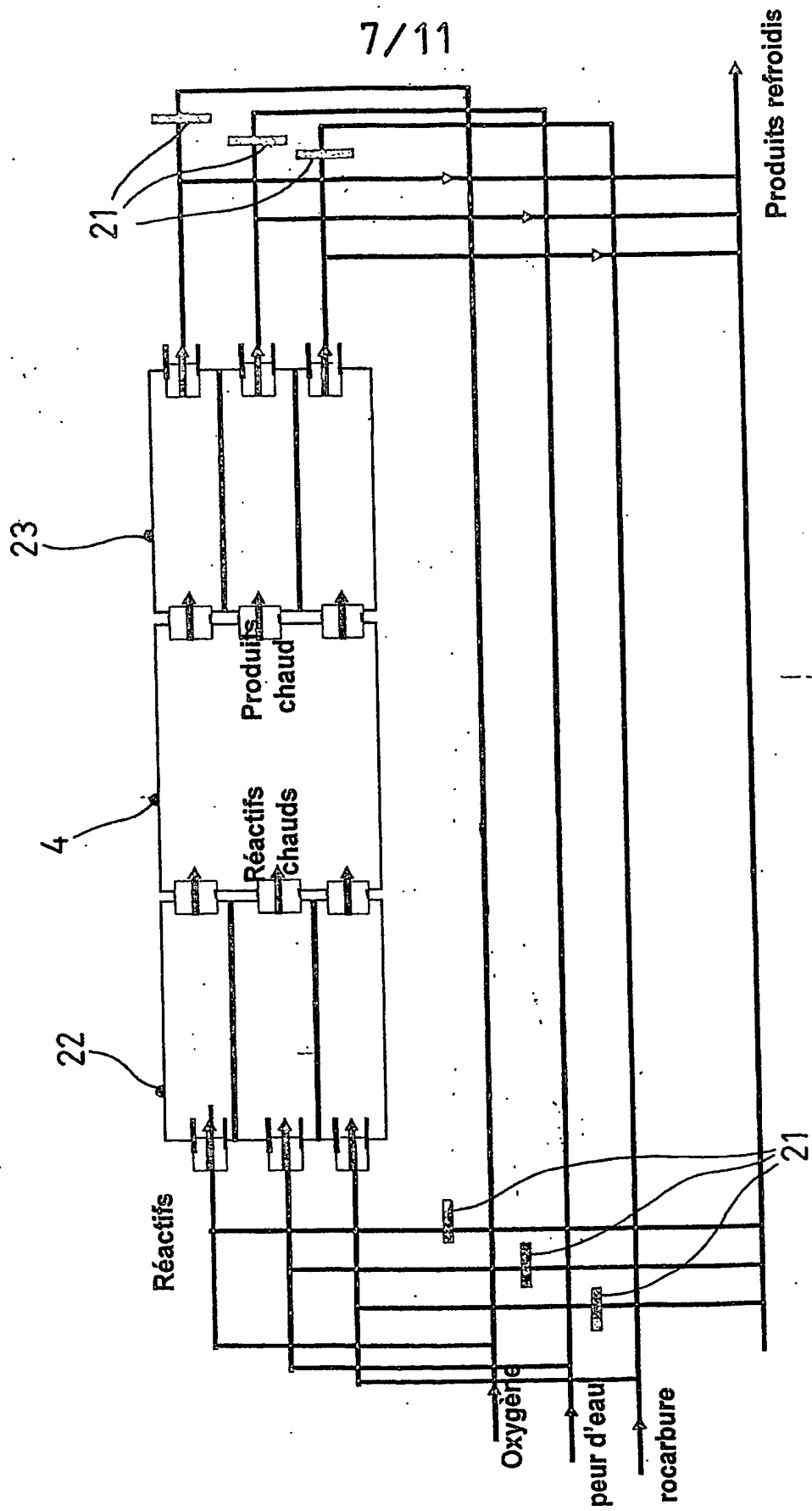


Figure 8

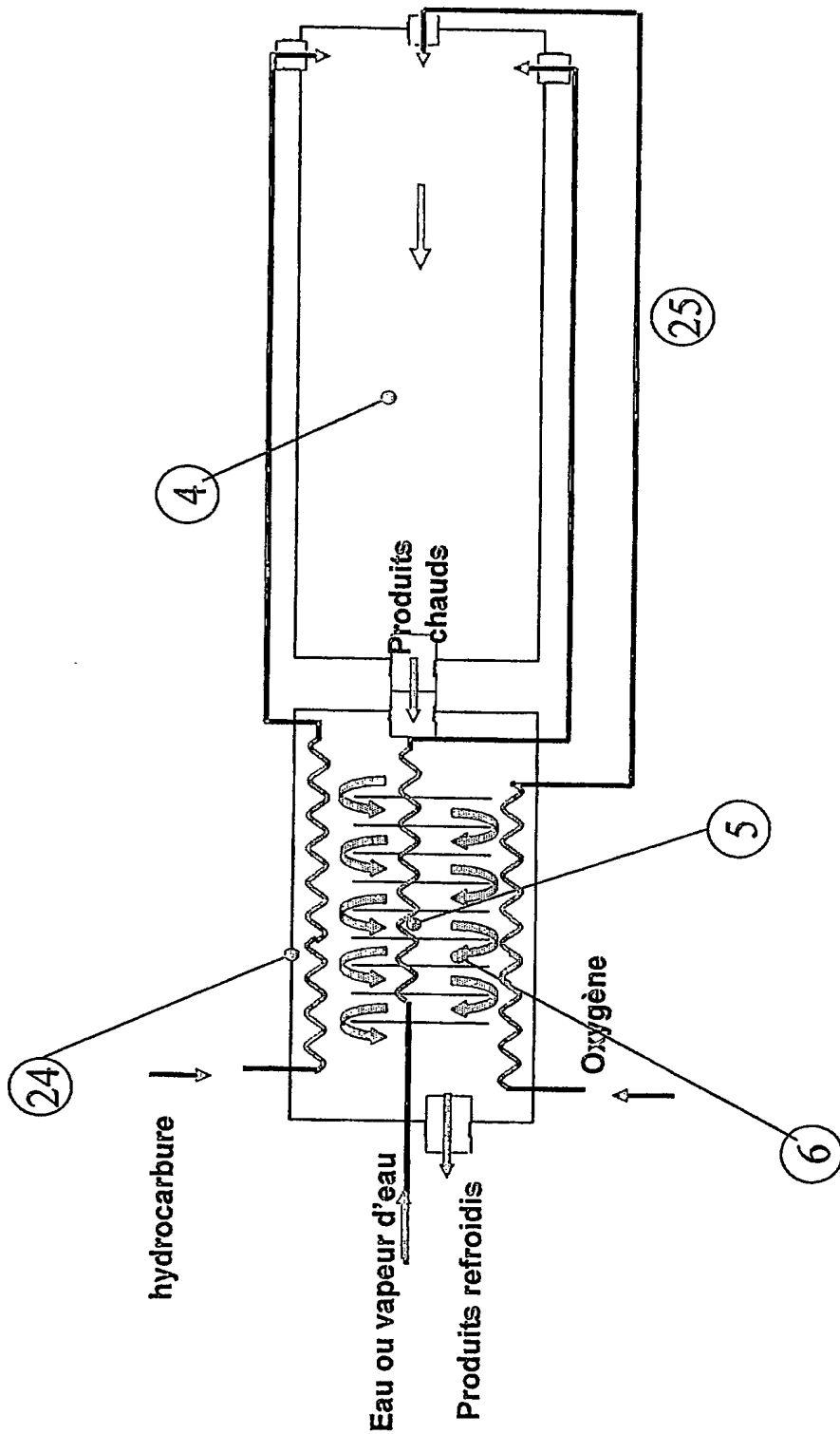
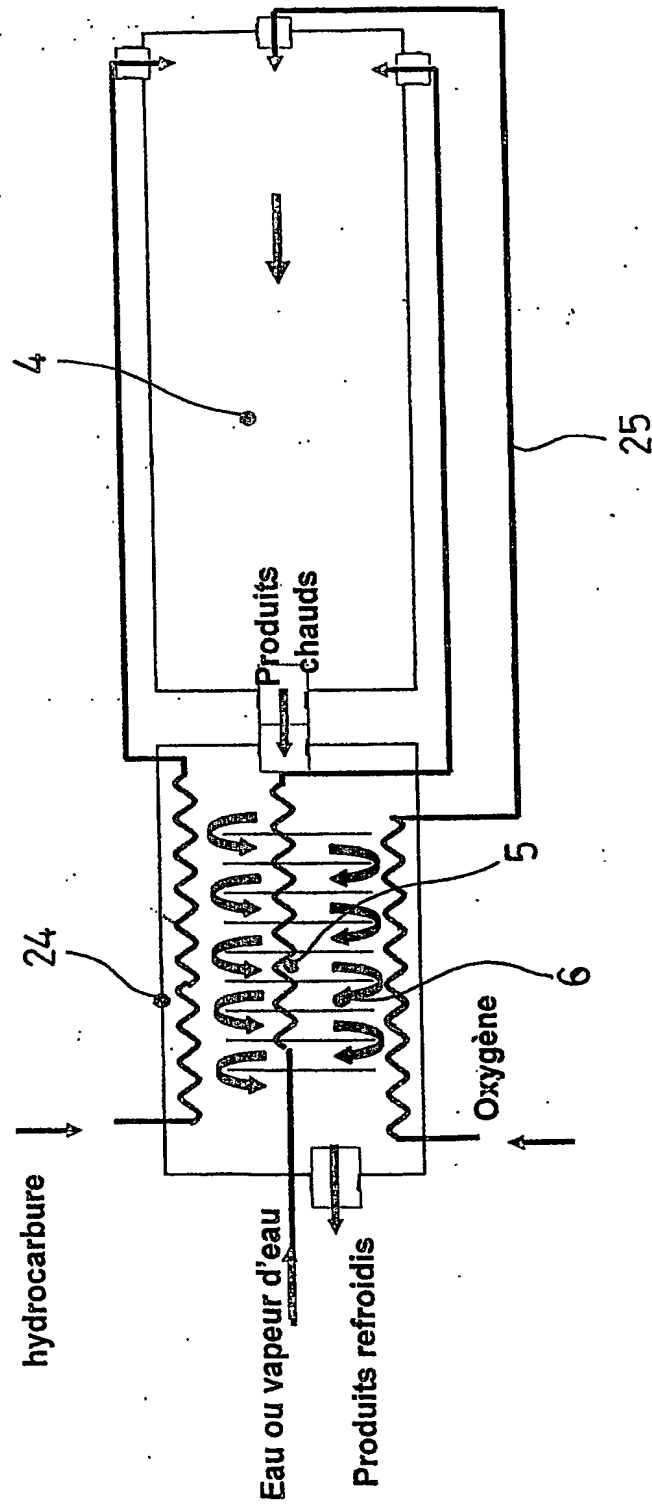


FIG-8





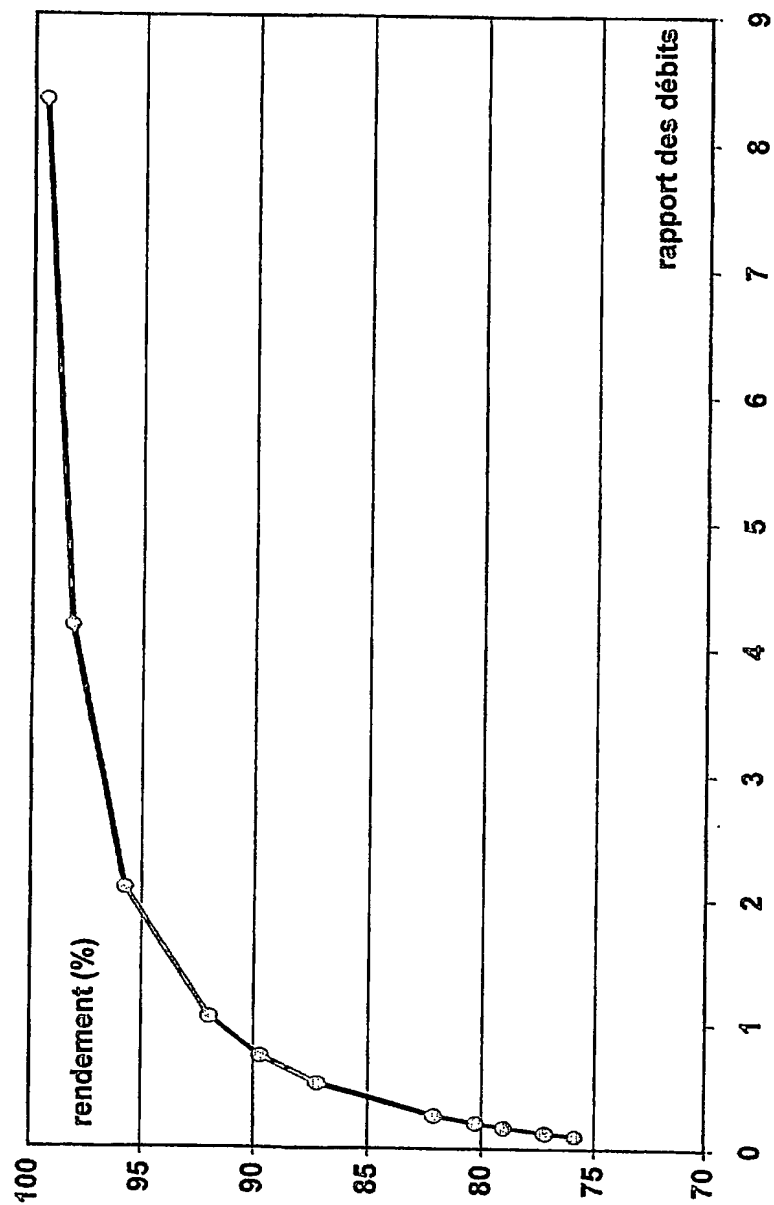


Figure 9

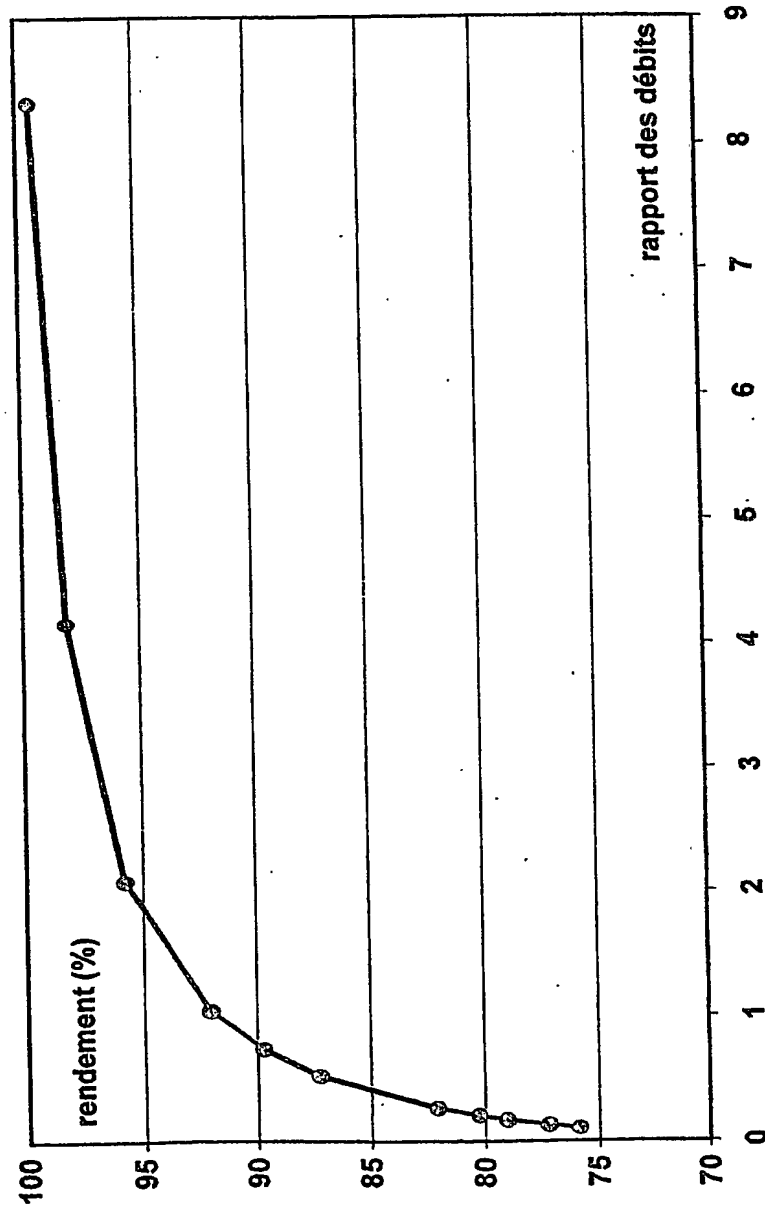


FIG-9

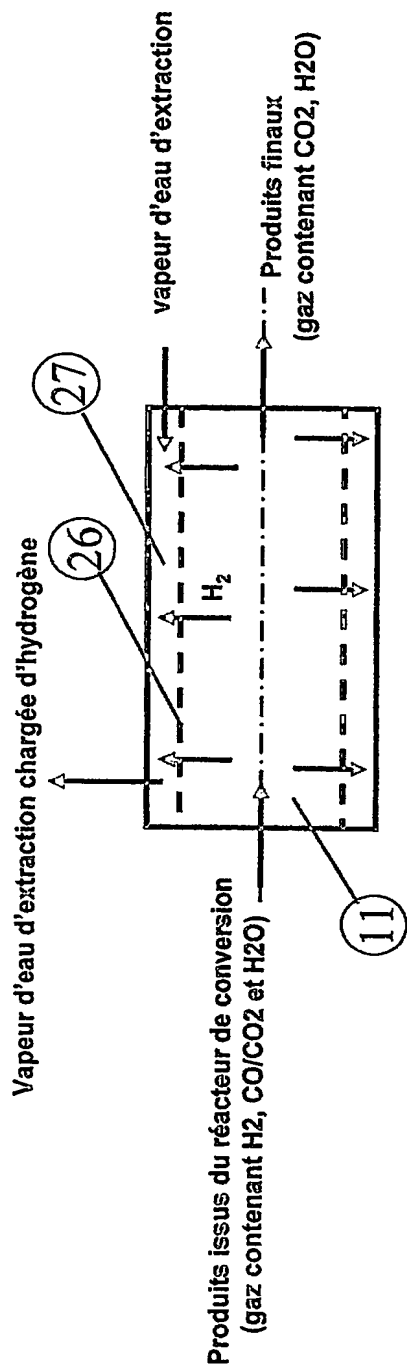


Figure 10 b

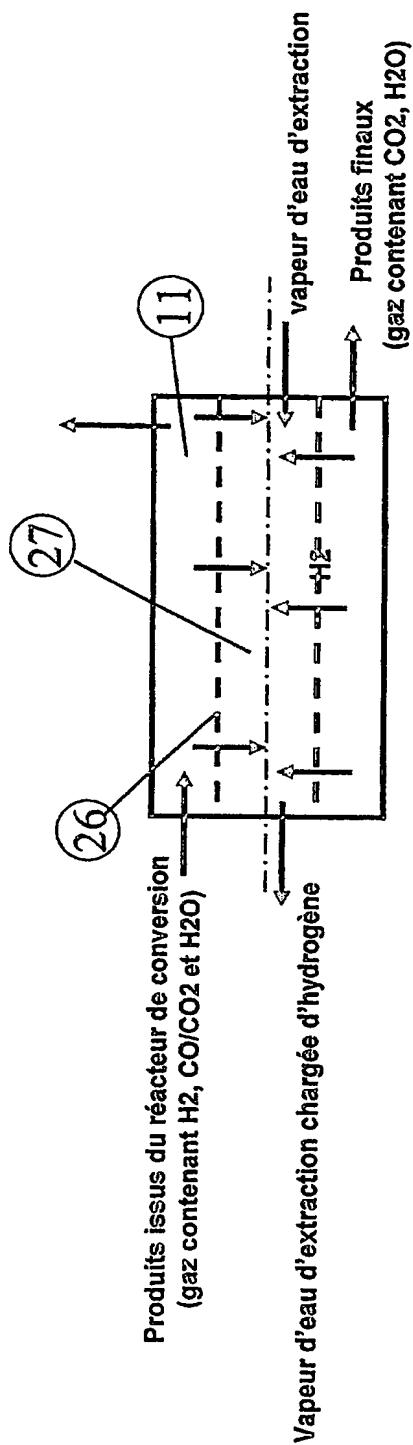
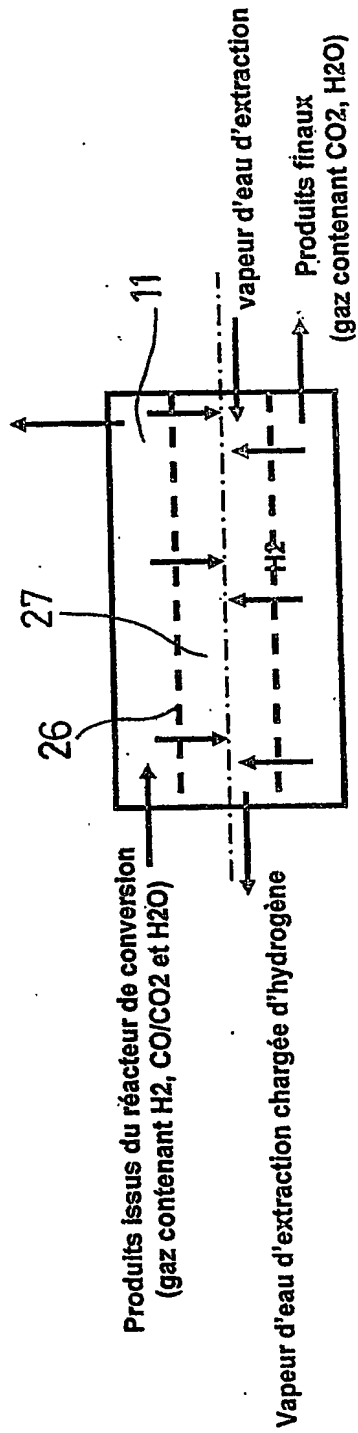
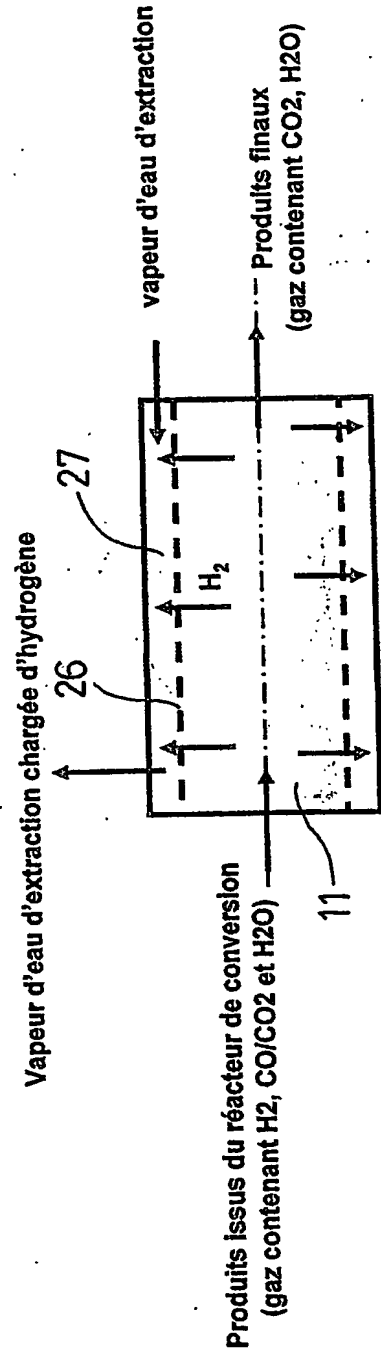


Figure 10 a



FIG\_10a



FIG\_10b

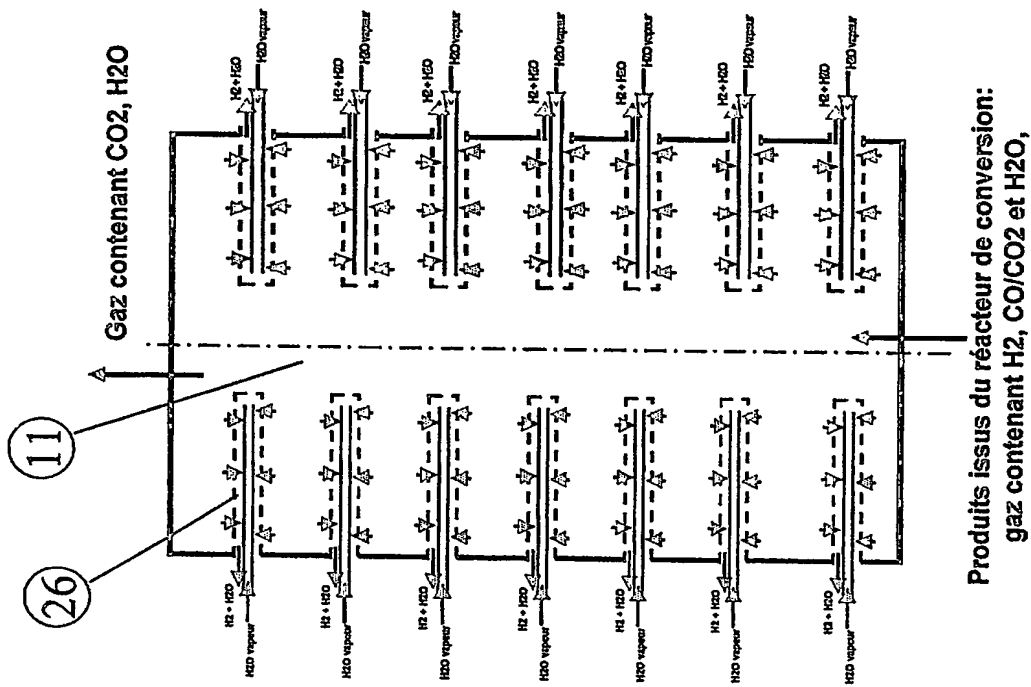
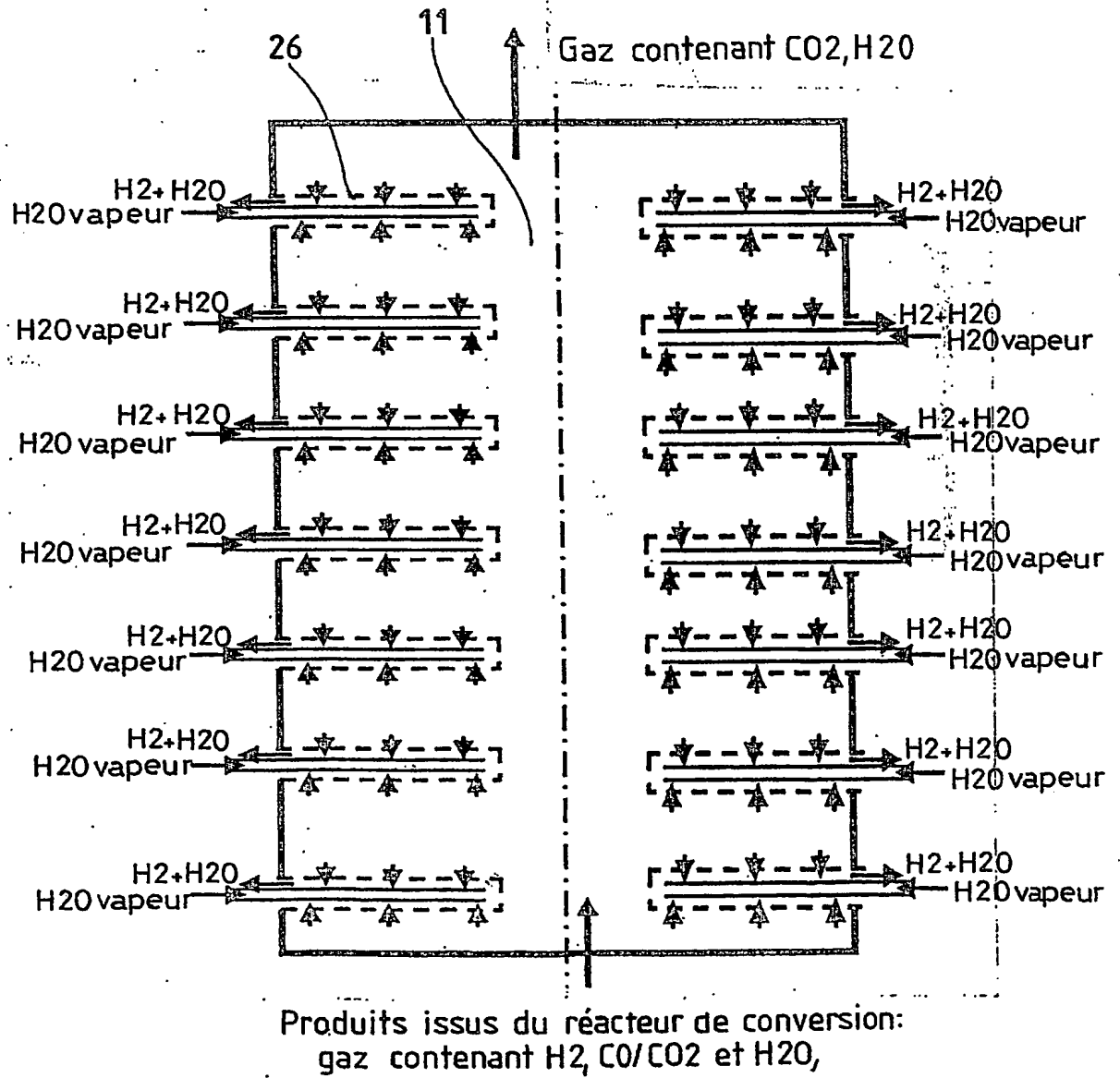


Figure 11

FIG\_11



## Désignation de l'inventeur

<b>Vos références pour ce dossier</b>	B10957
<b>N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>	<i>02/16/18</i>
<b>TITRE DE L'INVENTION</b>	
	VALORISATION DE L'OXYGENE POUR LA PRODUCTION D'HYDROGENE A PARTIR D'HYDROCARBURES AVEC SEQUESTRATION DE CO2
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):</b>	

<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):</b>	
<b>Inventeur 1</b>	
Nom	GROUSET
Prénoms	Didier
Rue	2 Côte de l'abattoir
Code postal et ville	81000 ALBI
Société d'appartenance	
<b>Inventeur 2</b>	
Nom	MARTY
Prénoms	Philippe
Rue	23 rue saint Loup
Code postal et ville	81000 ALBI
Société d'appartenance	
<b>Inventeur 3</b>	
Nom	HOGUET
Prénoms	Jean-christophe
Rue	38 avenue François Verdier
Code postal et ville	81000 ALBI
Société d'appartenance	

<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE</b>	
Signé par:	<i>[Signature]</i>
Date	13 nov. 2002

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**